MANUALI HOEPLI

TERMODINAMICA

DEL DOTTOR

CARLO CATTANEO
Professore nel Regio Liceo di Catania.

CON 4 INCISIONI

ULRICO HOEPLI
EDITORE-LIBRAIO
MILANO
NAPOLI PISA
1885

AVVERTENZA.

Lo scopo di questo Manuale è quello di presentare ai giovani che percorrono la via degli studi liceali o tecnici una esposizione dei princípi fondamentali della Termodinamica e delle conseguenze relative, la quale, pur essendo completa e rigorosa, non sia data con nozioni di calcolo integrale e differenziale e sia quindi alla portata di chi conosce appena gli elementi dell'algebra e della geometria.

Ho cercato di essere molto ordinato nell'esposizione, molto rigoroso nell'applicazione dei princípi della Termodinamica alla spiegazione delle leggi termiche dei corpi, ed infine di evitare, quanto più era possibile, il campo delle ipotesi; è solo a raggiungere questa meta che ambisce il presente Manuale.

Credo utile pel lettore studioso il dichiarare qui tutti i libri ai quali ho attinto:

Cantoni, Elementi di Fisica.
Roiti, Elementi di Fisica.

Cantoni, Relazioni fra alcune proprietà termiche e fisiche dei corpi.
Ferrini, Teoria dinamica del calore.
Macaluso, Introduzione allo studio della Termodinamica.
Secchi, Unità delle forze fisiche.
Secchi, Il Sole.
Tyndall, La Chaleur.
Bertholet, Essai de Mécanique chimique.

Pavia, 6 Agosto 1884.

CARLO CATTANEO.

INDICE.

CAPITOLO II.

Principio di Carnot.

PARTE SECONDA.

CAPITOLO I.

Trasformazioni di volume.

CAPITOLO II.

Trasformazioni isotermiche.

CAPITOLO III.

Gli stati di aggregazione della materia.

CAPITOLO IV.

La Temperatura.

CAPITOLO V.

L'Energia termica e la natura specifica dei corpi.

PARTE TERZA.

Capitolo I.

Termogenesi.

Capitolo II.

L'Energia potenziale di gravitazione e l'energia termica.

PARTE TERZA

Capitolo I.

[illegible]

Capitolo II.

L'energia potenziale di un sistema e l'entropia cosmica.

INTRODUZIONE.

Moto e Calore.

---

1. Qualunque siano le considerazioni e le discussioni che il fisico può imprendere sui fenomeni naturali tanto svariati ed apparentemente tanto complessi, egli non può riscontrarvi, insieme alle inevitabili idee di *tempo* e di *spazio*, che quattro nozioni elementari, quattro princípi per così dire immediati e fondamentali i quali in diverso modo ed opportunamente coesistendo sono di quei fenomeni causa prima ed essenza; tali nozioni sono la *materia*, la *forza*, il *movimento* e la *posizione*.

Le considerazioni d'ordine dinamico istituite intorno alle leggi generali meccaniche, alle quali nessun corpo può sfuggire, hanno portato a ritenere per materia quella *quiddità* generale per cui può trasmettersi, trasformarsi e conservarsi l'Energia, e per forza la misura della tendenza della Energia a trasformarsi ossia lo *sforzo* con cui questa si trasforma; inoltre a considerare la

forza e la materia come due aspetti sotto i quali la mente intuisce un sistema materiale in quanto esso viene modificato ed insieme modifica gli altri, cosicchè la prima rappresenta la condizione della incessante mutazione delle cose, la seconda la condizione della loro conservazione. La materia possiede l'Energia in virtù o del suo movimento o della sua posizione e sempre, stando alle suaccennate considerazioni d'ordine dinamico, l'Energia di posizione può rappresentare la reazione uguale e contraria a quella di movimento che si va trasformando.

Ora lo scopo del presente lavoro è quello di indagare e discutere le cause e gli effetti di quella particolar forma d'energia che dà luogo ai cosidetti fenomeni termici; possiamo sin d'ora prevedere che l'energia termica (*calore*) sarà d'indole generale e però soggetta ai princípi razionali della dinamica, indipendente dalla qualità specifica (o meglio modalità) della materia di cui un corpo è formato; l'analisi di questi fenomeni ci dimostrerà poi se l'energia termica sia piuttosto *cinetica* che *potenziale* e se possa, in dati casi particolari, essere suscettibile dell'una e dell'altra delle due forme ora citate.

2. Cominciamo intanto un accurato esame di alcuni fenomeni nei quali si verifica la scomparsa o di una certa quantità di calore o di una certa quantità di lavoro meccanico. Il principio della *conservazione delle Energie*, che nella Dinamica si ricava quale una generalizzazione di quello della *conservazione della forza viva*, ci fa tosto accorti che la scomparsa non vorrà qui si-

gnificare distruzione, dal momento che nulla in natura viene creato dal nulla, e nulla si perde, e che è invariabile quindi la somma di tutte le energie di un sistema abbandonato a sè stesso. E però dobbiamo rintracciare, considerando alcuno di quei fenomeni, in quale forma di energia si sia trasformato quel calore, in quale quel lavoro meccanico che noi diciamo a prima giunta scomparsi. Intratteniamoci dapprima alcun poco sulla trasformazione del lavoro meccanico.

3. A quest' uopo consideriamo due sfere omogenee di massa m ed m' moventisi nel medesimo verso, secondo la retta congiungente i loro centri di figura e con rispettive velocità v e v', essendo v maggiore di v'. Dopo un certo lasso di tempo la sfera m raggiungerà la m'; succederà così l'urto diretto centrale dei due corpi e la serie delle perturbazioni che ne consegue. Nel primo istante del contatto si susciterà un moto di compressione che procederà gradatamente dalla sezione di mutuo contatto sino alle sezioni opposte; la forza di compressione cominciando dallo zero andrà aumentando a misura che le due sfere si schiacceranno; la massa m' sarà così sollecitata ad aumentare la propria velocità v' in virtù dell'urtante di massa m la quale diminuirà nella propria velocità v a cagione della urtata. Nell'istante dello schiacciamento massimo le due sfere avranno la medesima velocità u ed in virtù delle considerazioni ora fatte avremo

$$v - w = u \qquad v' + w' = u' \qquad (1)$$

chiamando con w la velocità perduta dalla m e con w' quella guadagnata dalla m'. Di più noi possiamo riguardare le mutue modificazioni delle velocità delle due sfere come l'effetto di una forza unica la quale avesse agito contemporaneamente, ugualmente, e nell'una in opposto verso che nell'altra, in modo da imprimere alle sfere velocità inversamente proporzionali alle rispettive masse. Avremo adunque:

$$w : w' = m' : m$$

donde:

$$m w = m' w' \tag{2}$$

Ora se le sfere sono perfettamente anelastiche la fase dell'urto sarà terminata allorquando esse avranno assunto la medesima velocità u espressa coi dati del problema mediante la formula

$$u = \frac{m v + m' v'}{m + m'} \tag{3}$$

ottenuta colla combinazione delle (1) e (2).

Se le due sfere anelastiche si movessero in opposto senso ed avessero per avventura prima dell'urto uguali quantità di moto allora ne verrebbe che:

$$u (m + m') = m v - m' v' = 0$$

ossia:

$$u = 0.$$

Noi non possiamo pensare che in tal caso i moti preesistenti siano stati distrutti, chè ciò

sarebbe tanto assurdo quanto il pensare che quei movimenti potessero essere stati creati dal nulla; dobbiamo piuttosto indagare se pel fenomeno che ora consideriamo sussista il principio della conservazione della forza viva. A quest'uopo, ricavati dalla (1) i valori di w e w', quadrando, moltiplicando rispettivamente per m ed m', sommando ed infine riducendo mediante la (3) otteniamo:

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{m v^2}{2}+\dfrac{m' v'^2}{2}=\left(\dfrac{m u^2}{2}+\dfrac{m' u'^2}{2}\right)+\\ \qquad\qquad\qquad\left(\dfrac{m w^2}{2}+\dfrac{m' w^2}{2}\right)\end{array}\right\} \quad (4)$$

il che dimostra non sussistere nell'urto dei corpi perfettamente anelastici il principio sopra nominato; ma dietro i risultati della Dinamica noi siamo autorizzati a ritenere per fermo che (ove si tenga calcolo non solo dei movimenti sensibili o delle forze misurabili al dinamometro, ma anche di energie di altra natura) se per un dato sistema non sussiste la legge della conservazione della forza viva, sussisterà però l'altra più generale della conservazione dell'Energia; nel nostro caso adunque la perdita di forza viva accenna ad una trasformazione, in quantità equivalente, dell'energia cinetica in altra di natura diversa. Infatti se le due sfere anelastiche, dopo l'urto, si esaminano accuratamente con quei mezzi così sensibili di prova di cui dispone la fisica, ritrovansi riscaldate e tanto più quanto più intenso fu l'urto; ecco quindi che la quantità

$$\frac{m w^2}{2} + \frac{m' w'^2}{2}$$

di forza viva apparentemente distrutta nell'urto ricompare sotto nuova forma, sotto forma di calore nelle due sfere; eccoci quindi giunti a verificare con un primo esempio che la energia meccanica può trasformarsi in energia termica. Ci rimane ora a provare che tale trasformazione succede proprio per quantità equivalente, cioè che ove il calore così promosso potesse totalmente usufruirsi a produrre un lavoro meccanico risulterebbe questo equivalente alla forza viva scomparsa. Ebbene, se ci facciamo a considerare il caso in cui le due sfere urtantesi siano perfettamente elastiche, il nostro asserto trova facile e completa dimostrazione.

4. Infatti se le due sfere sono dotate di perfetta elasticità dopo l'istante dello schiacciamento massimo (in cui hanno la velocità comune u) ed allorchè sarà cessato il moto d'avvicinamento degli strati di particelle, subentrerà una seconda fase dell'urto nella quale, per reazione elastica, si susciterà nelle sfere normali alla retta dei centri un movimento di verso contrario al precedente, cioè di espansione delle sfere stesse; succederà quindi una seconda serie di azioni in ordine inverso, ma perfettamente uguale a quella succeduta prima, perdendo la m una parte di velocità uguale a w ed acquistando la m' una parte di velocità uguale a w'. Per il che le velocità finali, per le due sfere, saranno rispettivamente ridotte alle:

$$u - w = V \qquad u + w' = V'. \tag{5}$$

Ora sostituendo nella (2) i valori di w e w' dati dalla (5) si ottiene:

$$u(m + m') = mV + m'V'$$

e mediante la (3):

$$mv + m'v' = mV + m'V'. \tag{6}$$

Eliminando poi dalle (1) e (5) le w e w' si ottiene:

$$V = 2u - v \qquad V' = 2u - v',$$

donde:

$$v - v' = V' - V. \tag{7}$$

Finalmente le (6) e (7) colla trasposizione dei termini danno le due:

$$v + V = v' + V'$$
$$m(v - V) = m'(V' - v')$$

e moltiplicando fra loro i membri corrispondenti si ottiene:

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{m'v'^2}{2} = \frac{mV^2}{2} + \frac{m'V'^2}{2}; \tag{8}$$

il che dimostra sussistere nell'urto dei corpi perfettamente elastici il principio della conservazione della forza viva.

Possiamo tosto inferire di qui che se le due sfere avessero masse uguali e si venissero incontro con uguali velocità non si annullerebbe per questo il loro movimento nell'atto dell'urto,

come dimostrammo avvenire nel caso delle sfere anelastiche, dal momento che di forza viva non ne scompare. Ed infatti se supponiamo $m = m'$ e $v = -v'$ allora le due:

$$V = 2u - v \qquad V' = 2u - v',$$

ossia:

$$V = 2.\frac{mv + m'v'}{m + m'} - v \qquad V' = 2.\frac{mv + m'v'}{m + m'} - v'$$

danno in questo caso particolare:

$$V = -v \qquad V' = v$$

cioè le due sfere dopo l'urto rimbalzano in direzione contraria al movimento primitivo senza mutare la loro velocità. Nessun termoscopio, per quanto sensibile, potrebbe verificare in questo caso un aumento di temperatura; però, se vogliamo essere coerenti a quanto si disse relativamente all'urto dei corpi anelastici, dobbiamo credere che nella prima fase, quella di compressione, le sfere elastiche si saranno scaldate sostituendosi così l'energia termica alla meccanica e che se non si manifesta lo scaldamento egli è perchè nella seconda fase, quella di espansione, l'energia termica promossa si è trasformata ancora in energia meccanica *equivalente in grandezza* alla forza viva precedente all'urto. È in virtù di questa trasformazione inversa che nell'urto dei corpi elastici non vi ha perdita di forza viva; ed è appunto in virtù della equivalenza sopracitata che (nel caso considerato delle due sfere elastiche di masse uguali e velocità uguali

e contrarie) queste possono dopo l'urto rimbalzare colla velocità primitiva.

5. Sino ad ora abbiamo considerati due casi ipotetici poichè in natura nessun corpo è perfettamente elastico o molle; e siccome le considerazioni fatte dovranno in seguito essere applicate ai casi pratici, così dobbiamo or metterci nella realtà delle cose e ricercare come avvenga il fenomeno dell'urto allorchè le due sfere non sono nè elastiche, nè molli nello stretto rigore della parola. Osserviamo innanzi tutto che, sebbene allo stadio di compressione terrà dietro una reazione elastica imperfetta, però alla modificazione elastica transitoria conseguirà sempre un moto meccanico mentre alla modificazione permanente conseguirà un moto termico; in secondo luogo, dopo la fase di compressione, le due sfere riceveranno una nuova variazione di velocità minore di quella subíta nel comprimersi e dipendente dal maggiore o minor grado di loro elasticità. Per il che ritornando alle due note formule:

$$V = 2u - v \qquad V' = 2u - v'$$

che possiamo anche scrivere così:

$$V = u - (v - u) \qquad V' = u - (v' - u);$$

se indichiamo con W e W' le velocità delle due sfere dopo l'urto e con δ una quantità compresa fra 0 ed 1, supponendo altresì per semplicità uguali le condizioni elastiche di quelle, potremo scrivere che:

$$W = u - \delta (v - u) \qquad W' = u - \delta (v' - u)$$

ossia:

$$W = u(1+\delta) - \delta v \qquad W' = u(1+\delta) - \delta v'.$$

Quadrando, moltiplicando rispettivamente per m ed m' e sommando si ottiene:

$$m W^2 + m' W'^2 = u^2 (1+\delta)^2 (m + m') - 2 u \delta (1 + \delta) (m v + m' v') + \delta^2 (m v^2 + m' v'^2).$$

Indi riducendo mediante la (3) ed osservando sussistere la seguente identità:

$$(m v + m' v')^2 = (m + m')(m v^2 + m' v'^2) - m m' (v - v')^2$$

avremo finalmente:

$$\frac{m W^2}{2} + \frac{m' W'^2}{2} = \left(\frac{m v^2}{2} + \frac{m' v'^2}{2}\right) - (1 - \delta^2) \frac{m m'}{2(m + m')} (v - v')^2.$$

Ponendo per semplicità:

$$\frac{m m'}{2(m + m')} (v - v')^2 = A$$

potremo scrivere la relazione:

$$\left(\frac{m W^2}{2} + \frac{m' W'^2}{2}\right) = \left(\frac{m v^2}{2} + \frac{m' v'^2}{2}\right) - (1 - \delta^2) A. \quad (9)$$

Notiamo ora che la quantità $(v - v')^2$ non potrà mai essere nulla nè negativa, in primo luogo pel fatto che tali due velocità non possono (se le sfere devono incontrarsi e dar luogo all'urto)

essere contemporaneamente uguali e dello stesso segno, od essere dello stesso segno mentre la v è minore della v'; in secondo luogo, pel fatto che se quelle velocità hanno segni contrari allora la differenza loro si muta nella somma $(v + v')$. Rammentiamo inoltre che δ è tale quantità per cui

$$1 \gtreqless \delta \gtreqless 0.$$

1.° Se fosse per avventura $\delta = 0$ allora:

$$\left(\frac{m\,W^2}{2} + \frac{m'\,W'^2}{2}\right) = \left(\frac{m\,v^2}{2} + \frac{m'\,v'^2}{2}\right) - A.$$

Saremmo qui nel caso della completa mancanza di reazione elastica, nel caso dei corpi perfettamente molli; la perdita A di forza viva avrebbe qui il massimo valore e conseguentemente sarebbe massimo lo sviluppo di calore.

2.° Se δ superando il valor zero venisse gradatamente ad accostarsi all'unità, allora la quantità:

$$A' = (1 - \delta^2)\,\frac{m\,m'}{2\,(m + m')}\,(v - v')^2$$

sarebbe minore di A e tenderebbe gradatamente allo zero; saremmo qui nel caso non più ipotetico, ma reale, in cui vi è bensì perdita di forza viva e produzione di calore, ma in cui amendue diminuiscono mano mano che δ si avvicina alla unità.

3.° Se fosse poi $\delta = 1$ allora $A' = 0$ e quindi:

$$\frac{m\,W^2}{2} + \frac{m'\,W'^2}{2} = \frac{m\,v^2}{2} + \frac{m'\,v'^2}{2}.$$

Ecco il caso in cui la reazione elastica è perfetta e non vi è perdita di forza viva.

6. Dietro le cose ora esposte è chiaro doversi ottenere trasformazione di energia meccanica in termica allorquando un grave verrà ad un tratto arrestato nel suo movimento di caduta; infatti questo non sarà altro che il caso dell'urto di due corpi di cui uno è fisso (tale per cui $v' = 0$) e l'altro in moto con velocità finale v. Se il corpo ha il peso P e la massa m, ed è stato innalzato ad una altezza s al di sopra dell'ostacolo fisso posto sulla superficie terrestre, prima di cominciare la propria discesa, è dotato di una energia potenziale corrispondente al lavoro motore

$$L = Ps$$

che si è dovuto eseguire per innalzarlo a quella altezza; grado grado che il grave discende la sua energia potenziale si va trasformando in energia cinetica in modo sempre che se nei diversi punti della sua discesa noi sommiamo l'energia dell'una e dell'altra forma troviamo che la somma delle due si mantiene costante; al termine della sua corsa, nell'atto in cui sta per essere arrestato dall'ostacolo fisso, sarà dotato della forza viva $\frac{m v^2}{2}$ ed è questa che in tal atto deve integralmente trasformarsi in calore. Un sensibile termoscopio dimostra realmente che il grave si è riscaldato; non potrebbe però accennare ad alcun aumento di temperatura se il grave fosse un corpo dotato di perfetta elasticità e ciò sempre per le ragioni esposte al paragrafo 4.

Parimenti otteniamo produzione di calore nella percussione dei corpi, anzi anche nella compressione, come ad esempio nei metalli passati sotto il conio od il laminatoio, nei liquidi e nei gas compressi a varie atmosfere. Cosicchè possiamo concludere che ogni qualvolta un corpo, (qualunque sia il proprio stato di aggregazione,) prova l'azione di forze ad esso esterne o per urto o per compressione si promuove in esso una quantità di calore commisurata alla grandezza delle modificazioni occorse nelle sue condizioni fisiche.

7. Ma v'ha di più; noi possiamo ottenere produzione di calore collo smovimento molecolare trasmesso ai corpi per esempio coll'attrito; è così che Rumford potè portare dalla temperatura di zero gradi al punto di ebollizione Kg. 12 di acqua contenuta entro un cilindro di bronzo del peso di Kg. 51 che veniva per due ore perforato da un trapano colla velocità di 32 giri al minuto primo e con una pressione di Kg. 4500; è così che Davy potè facilmente fondere sotto la campana di una macchina pneumatica due pezzi di ghiaccio strofinandoli l'uno contro l'altro in una atmosfera in cui la temperatura era inferiore a zero gradi. Analogamente un pendolo si arresta gradatamente nel suo moto di oscillazione poichè una parte della sua energia meccanica si trasforma in calore per attrito contro l'asse di sospensione mentre il resto si comunica all'aria ambiente; ed i proiettili e le stelle cadenti solcando l'atmosfera e contro di questa strofinandosi si riscaldano a segno da infiammarsi se la loro velocità e lo strofinio sono rilevanti. Inoltre è a

cagione in gran parte dell'attrito fra i vari congegni di una macchina motrice se non si verifica praticamente (anche nel caso in cui questa si trovi nella condizione di moto uniforme) il principio dell'uguaglianza fra il lavoro L_m della potenza (lavoro motore) e quello L_r della resistenza (lavoro utile resistente); praticamente quest'ultimo è di molto inferiore a quello della potenza tantochè, per stare alla realtà del fatto, all'equazione

$$L_m = L_r$$

bisogna sostituire la seguente:

$$L_m = (L_r + L_p)$$

ove L_p indica il così detto lavoro delle resistenze passive fra cui in ispecial modo va annoverato quello relativo all'attrito. Infine si ottiene produzione di calore ancor quando manca l'attrito reale fra i corpi messi in movimento ma sussiste quella particolare condizione fisica fra due corpi per cui ben si potrebbe dire esservi *attrito magnetico* a distanza. Difatti si sospenda una sfera di rame mediante un filo elastico frammezzo ai poli di una elettro-calamita la quale può venire attraversata da una corrente elettrica assai intensa; si torca quel filo mentre il circuito elettrico è aperto lasciandolo poi libero di detorcersi e dar luogo così ad un movimento rotatorio della sfera. Se allora si chiude il circuito essa tosto s'arresta (per effetto di reazione delle correnti indotte dalla elettro-calamita), se si apre ripiglia il proprio movimento e così di seguito.

Però un termoscopio ci indicherebbe che quella sfera si scalda nell'atto in cui viene arrestata e la forza viva del suo moto di rotazione scompare.

Consegue da quanto si accennò nel presente paragrafo che il principio stabilito nel precedente è suscettibile di essere generalizzato e che quindi: *ogni volta si provoca in un corpo, mediante azione meccanica qualsiasi, uno smovimento molecolare si promuove in esso una quantità di calore commisurata alla grandezza ed alla durata di questo smovimento.*

8. Abbiamo parlato sino ad ora della trasformazione dell'energia meccanica in calore; veniamo ora a dare qualche cenno intorno alla trasformazione inversa. Un primo esempio l'abbiamo incontrato nella seconda fase dell'urto dei corpi elastici; del resto tutte le volte che l'aria compressa nell'espandersi è obbligata a spingere avanti a sè un embolo od una colonna d'aria si raffredda; così se si dispone al di sotto della campana applicata al piatto della macchina pneumatica un sensibile termometro si può verificare una rilevante diminuzione di temperatura tosto che si comincia la rarefazione dell'aria ivi contenuta, mentre poi, lasciandola rapidamente rientrare, il termometro manifesta un aumento; e ciò pel fatto che nell'atto della rarefazione le molecole dell'aria debbono assumere un movimento meccanico di traslazione in eccedenza a quelli che vi preesistevano nel primitivo stato di equilibrio dinamico e quindi quel moto dovrà compiersi a detrimento dell'energia termica del

Trasformazione del calore in lavoro meccanico

sistema, mentre nell'atto della condensazione le molecole arrestate nel loro moto di traslazione daranno la trasformazione della loro forza viva, apparentemente distrutta, in calore. Analogamente il vapor d'acqua che entra nel cilindro di una macchina a vapore, per indurre il moto alternativo di un embolo, con data tensione e temperatura, ne esce con temperatura diminuita poichè parte della propria energia termica si è trasformata in lavoro meccanico.

Potremo adunque enunciare anche il principio reciproco a quello formulato nel precedente paragrafo ed asserire *che ogni qualvolta si provoca mediante un corpo un' azione meccanica qualsiasi si consuma in esso una quantità di calore commisurata alla grandezza di quella.*

9. Il verificare in generale la *sussistenza* di un fenomeno non forma che una prima parte delle considerazioni che intorno a questo si possono istituire, poichè in esse occorre altresì l'analisi della *modalità* e la ricerca della *legge;* così a noi, che abbiamo stabilito in modo assoluto la sussistenza della trasformazione reciproca del lavoro meccanico in calore, dopo la risultanza di questo fatto ben accertato è mestieri indagare in qual modo detta trasformazione avvenga e quale sia la legge che la governa.

Per ciò partiremo innanzi tutto da un esempio. Supponiamo di avere un *diapason* e percotiamolo mediante un opportuno martelletto lasciato cadere da una determinata altezza s; se il suo peso è P, il lavoro sfruttato da esso nell' istante in cui sta per toccare la superficie del dia-

pason è Ps e sappiamo che in conseguenza e correlativamente a tal lavoro il diapason entra in oscillazione producendo un suono, cioè le sue particelle vanno compiendo vibrazioni regolari, brevissime ed isocrone, vibrazioni di data ampiezza e velocità; è evidente che in questo caso il moto del martelletto apparentemente distrutto nell'atto dell'urto si è comunicato al diapason, ossia che la forza viva da esso acquistata nel moto traslatario di caduta si è trasformata in altra che dà luogo al movimento vibratorio delle particelle del corpo sonoro, in altra alla prima commisurata poichè l'ampiezza delle oscillazioni cioè la intensità del suono cresce o diminuisce col crescere o diminuire dell'intensità dell'urto, vale a dire del lavoro motore Ps o della forza viva acquistata dal martelletto nell'atto della caduta. In questo caso adunque un movimento oscillatorio in un secondo rappresenta un moto traslatorio scomparso in un primo sistema.

Ora noi ci domandiamo se pèr avventura non possa darsi una analoga interpretazione al fenomeno della trasformazione dinamo-termica che andiamo considerando, cioè ci domandiamo se per avventura la connessione di causa ad effetto fra il lavoro meccanico sfruttato ed il calore comparso non sia tale che il moto sparito come traslatorio possa rappresentarsi qual moto vibratorio termico delle particelle di un corpo. Rispondiamo tosto che l'analogia esiste, ma il fenomeno essendo molto più complesso ha bisogno d'essere analizzato accuratamente e la sua inter-

pretazione confortata di alcune prenozioni indispensabili cui ci accingiamo ad esporre.

10. Dobbiamo innanzi tutto intenderci chiaramente sul modo di concepire l'intima costituzione di un corpo. Un corpo, dietro le considerazioni della Dinamica, può venir concepito *quale un sistema materiale risultante dalla aggregazione discontinua di particelle estese, impenetrabili e collegate fra loro da mutue azioni le quali, relativamente a date configurazioni del sistema stesso, spiegano influenze scambievoli per tenersi nello stato di equilibrio suscitando contro ogni azione di sistemi esteriori ad essi una reazione uguale e contraria.*

Che un corpo sia discontinuo nel suo interno lo dimostra innanzi tutto il fatto della porosità fisica e l'altro che esso può aumentare o diminuire di volume per accrescimento o diminuzione di temperatura senza variare menomamente di peso; inoltre sappiamo (e lo vedremo meglio in seguito) aver molti fatti dimostrato che se la materia fosse continua non potrebbe effettuare delle vibrazioni, il che sarebbe contro alla realtà delle cose; l'esperienza ancora ci insegna che tutti i corpi si lasciano ridurre in particelle così piccole da sfuggire ai nostri sensi; tale divisibilità però non potrà certamente essere spinta sino all'infinito poichè allora le ultime particelle della materia sarebbero nulle, donde l'assurda conseguenza che l'insieme di molte quantità nulle, dovrebbe dare una quantità finità, cioè il corpo; ne viene di necessità che le ultime particelle della materia devono essere indivisibili. Si ammettono quindi

i corpi costituiti da parti estremamente piccole, dette *molecole*, separate fra loro da piccolissimi spazietti non contenenti la materia propria del corpo e detti *spazi intermolecolari* o *pori fisici*; la molecola potrebbe perciò essere definita come *la più piccola particella di un corpo che possa esistere da sè coi caratteri del corpo intero*; e sarebbe a sua volta formata da un gruppo di particelle indivisibili dette *atomi*, particelle della stessa natura se la molecela appartiene ad uno di quei corpi che diconsi *indecomposti*, di natura diversa se essa appartiene a quelli che si dicono *composti*. Inoltre le molecole si tengono a date distanze entro dati corpi pel conflitto di due mutue azioni tendenti l'una a produrre un aumento, l'altra una diminuzione degli spazi intermolecolari; quest'ultima ben può chiamarsi *gravitazione molecolare* e sussiste certamente fra le ultime particelle della materia in quanto sussiste l'*attrazione universale*; la prima, può chiamarsi *tensione molecolare*, si presenta quale una forza di reazione e la sua continua azione nei corpi ci è dimostrata da moltissimi fatti sperimentali fra cui specialmente quelli relativi alla diffusione ed espansione dei liquidi e dei gaz; ma v'ha di più... tutti i fenomeni naturali portano a dover fermamente ritenere, che le molecole de' corpi sono di continuo dotate di un moto invisibile, moto sulla cui natura per ora non ci intratteremo riserbandoci a luogo più opportuno di dichiarare se sia piuttosto traslatorio che rotatorio o traslatorio e rotatorio insieme. Accertato il fatto della incessante agitazione o vibrazione delle molecole noi

non possiamo far altra supposizione razionale e d'accordo coll'osservazione e coll'esperienza che quella di supporre essere il moto delle parti minime dei corpi quello che vale a tenere in freno il moto di scambievole gravitazione delle parti stesse, cioè doversi ad esso la tensione molecolare che nell'incessante conflitto tiene a segno la gravitazione; tensione che ben potrebbe anche chiamarsi *sforzo centrifugo,* analogo a quello per cui i pianeti ed i satelliti si mantengono rispettivamente discosti dal sole e dal loro pianeta in onta alla loro mutua gravitazione. Potremmo però tosto chiederci come mai questo moto intestino della materia si conserva nei corpi; ma affrettiamoci a notare che nessun corpo è privo di movimento, che tutti si influenzano scambievolmente per modificarsi nel loro stato e che quindi altro non può effettuarsi fra essi che uno scambio di moti con perdita di quel corpo dotato di maggior forza viva e con guadagno di quello che meno ne possiede, come difatti realmente accade; ricordiamoci inoltre essersi dimostrato che la forza viva od il lavoro scomparso si trasformano in calore ed allora dobbiamo necessariamente conchiudere che il calore non è altro che l'effetto del movimento invisibile delle ultime parti della materia. Eccoci ora in grado di porgere una decisa risposta alla domanda fattaci nel precedente paragrafo ed asserire che *il Calore è un modo di movimento della materia.*

11. Nelle trasformazioni dinamo-termiche considerate il moto sparito come traslatorio può dunque rappresentarsi come moto vibratorio ter-

mico, e quindi l'analogia fra questa particolar forma di comunicazione, o meglio trasformazione, di movimento e quella che si verifica nell'atto che un corpo elastico produce un suono sussiste realmente; ma coll'asserire che l'analogia sussiste non vuolsi però dinotare che i due fenomeni si effettuino con perfetta identità in tutti i loro particolari, cioè l'analogia non è completa. Difatti, allorchè per mezzo di una azione meccanica, noi provochiamo un suono in un corpo elastico la forza viva corrispondente è tutta trasformata in altra equivalente a produrre il moto vibratorio pendolare proprio del suono suscitato; la quantità di calore provocata per l'urto è in tal caso così piccola, attesa l'elasticità del corpo, che si può totalmente trascurare nella considerazione del fenomeno; cosicchè possiamo asserire che il moto traslatorio sparito riapparisce integralmente sotto forma di altro moto e quindi l'energia in tale trasformazione non muta di forma, è sempre cinetica in amendue i sistemi che colle loro azioni reciproche danno luogo al suono. A prima giunta potrebbe sembrare che anche quando per mezzo di una azione dinamica qualsiasi provochiamo calore, tutta l'energia cinetica sparita riapparisca nel corpo, quale *energia termica*, sotto l'unica forma ancora d'energia di moto ossia di forza viva di massa; d'altra parte essendosi dimostrato essere il calore una forma di moto dovremmo ritenere essere cinetica l'energia termica. Ma notiamo che l'energia è suscettibile di due forme diverse, la cinetica e la potenziale, e che il calore provocato in un corpo

non compie solamente l'ufficio di aumentare la velocità vibratoria delle molecole e quindi la loro forza viva, (nel quale caso l'energia scomparsa riapparirebbe tutta nel corpo sotto la stessa forma ancora d'energia di moto) ma compie anche un *lavoro interno* consistente nell'allontanare le molecole vincendo la coesione del corpo ed altresì un *lavoro esterno* contro la pressione esteriore che si oppone alla dilatazione indotta dal calore. Ora di queste tre parti nelle quali si divide e trasforma l'energia cinetica che ha svolto il calore nel corpo, la prima e l'ultima sono cinetiche ancora ma la seconda è potenziale; diffatti essa si sfrutta nell'indurre una variazione di distanza fra le molecole e il lavoro corrispondente rimane così trasformato in energia potenziale che dovrà a sua volta ridare quel lavoro allorchè il corpo e gli spazi intermolecolari ritorneranno alle primitive dimensioni, e ciò analogamente a quanto si verifica nelle trasformazioni reciproche dell'energia cinetica e potenziale di un grave sollevato ad una certa altezza ed indi abbandonato a sè.

Adunque il lavoro totale L speso per provocare in un corpo una data quantità Q di calore si compone di tre parti distinte; la prima è un lavoro L_1 funzione della forza viva indotta nelle molecole del corpo ossia della loro massa m e velocità v; la seconda è un lavoro interno L_2 funzione della massa m e della distanza r alla quale si trovano dapprima e vengono poscia portate le molecole; la terza è un lavoro esterno L_3 funzione della pressione esteriore p e della dilatazione δ subita dal corpo; cosicchè ponendo:

$$L_1 = \varphi_1(m, v) \quad L_2 = \varphi_2(m, r) \quad L_3 = \varphi_3(p, \delta)$$

potremo scrivere l'uguaglianza:

$$L = \varphi_1(m, v) + \varphi_2(m, r) + \varphi_3(p, \delta). \qquad (10)$$

12. Ora si ritiene che nella maggiore o minor forza viva molecolare ossia nella maggiore o minor velocità del moto vibratorio, corrispondente al primo di questi lavori, risieda quella particolare condizione fisica che comunemente esprimesi colla locuzione *temperatura* e che per ora, empiricamente, potremmo definire come quella condizione per cui i corpi si influenzano scambievolmente per riscaldare i meno caldi e raffreddare i più caldi, in questo senso che i corpi che riscaldano i meno caldi, e quindi si raffreddano, diminuiscono nella somma delle forze vive dei loro moti molecolari, mentre d'altrettanto aumentano gli altri che vengono a riscaldarsi per questa scambievole influenza. Nella energia corrispondente agli altri due lavori espressi nella (10) risiede invece quella condizione per cui il calore può indurre mutazioni di volume e di stato fisico nei corpi. Ne deriva adunque che l'energia termica può accennare od a quella particolar forma di sensazioni che i corpi in noi determinano in quanto li diciamo caldi o freddi, od a quello stato particolare dei corpi per cui essi sono capaci di indurre sugli altri mutazioni di volume o di stato d'aggregazione; relativamente ai quali effetti bisogna distinguere nel calore la *intensità* dalla sua *quantità*, come d'altronde si distingue nella considerazione d'ogni forma d'energia. Ed

invero la quantità di calore che risiede in un vasto recipiente d'acqua a temperatura non troppo elevata potrebbe fondere un certo peso di ghiaccio, mentre al contrario non scotterebbe la mano al pari del calore della piccola fiamma di un lumignolo acceso; d'altra parte se consideriamo la combustione della considerevole quantità di carbone effettuatasi per riscaldare l'acqua del recipiente e la ossidazione delle piccole traccie di carbonio relativa alla fiamma del lumignolo dobbiamo tosto convincerci quanto debbano riuscire sproporzionate le quantità di calore nei due casi ora considerati e precisamente quanto sia piccola a paragone dell'altra, quella della fiamma che arde. Egli è che quest'ultima si trova ad elevata temperatura e relativamente ad essa il calore ha grande *tensione*, cioè ha grande tendenza a cocomunicarsi agli altri corpi; ecco il concetto di temperatura, ecco il concetto reale di quella scambievole influenza che più sopra notammo verificarsi continuamente fra i corpi; l'intensità del calore dipenderebbe adunque dalla sua temperatura.

Per chiarire ancora maggiormente il concetto di temperatura ricorreremo ad una analogia che si verifica tra la così detta *tensione termica* ed il così detto *livello* nella Dinamica dei liquidi, ma premettiamo tosto che in questa analogia non dobbiamo ritenere menomamente il calore come qualche cosa di materiale sebbene essa venga istituita fra un'energia ed una sostanza cioè fra il calore ed un liquido; del resto l'analogia in questione è piuttosto relativa alle *tendenze* di quella

energia e di quella sostanza che alle quantità stesse, ed inoltre (implicando essa la materia ond'è costituito il liquido) implica necessariamente la condizione dinamica del liquido stesso cioè la sua intrinseca energia.

In primo luogo se facciamo communicare due vasi contenenti lo stesso liquido omogeneo questo passa dal vaso ove l'altezza della colonna fluida è maggiore a quello ove è minore, e i moti apparenti si arrestano per dar luogo all'equilibrio dinamico allorchè il liquido ha raggiunto il medesimo livello nei due vasi; così se facciamo comunicare (intendo per comunicazione anche la permanenza in uno stesso ambiente e non solo il contatto diretto) due corpi a differenti temperature il calore passa dal corpo più caldo al meno caldo ed il passaggio si arresta allorquando amendue abbiano raggiunto la medesima temperatura ossia si trovino nella condizione dell'*equilibrio mobile di temperatura*. E notiamo altresì che nel caso del liquido la condizione del passaggio risiede nella velocità ossia nella forza viva maggiore delle molecole di fondo, nel primo vaso ove la colonna fluida è più alta, per la quale (stabilita che sia la comunicazione col secondo vaso) le velocità molecolari alle basi delle due colonne liquide vengono a modificarsi scambievolmente ed a ridursi uguali; parimenti nel secondo caso la condizione del passaggio risiede nella maggior velocità vibratoria ossia maggior forza viva molecolare del corpo a temperatura più elevata, per la quale (stabilita la comunicazione coll'altro) le velocità scambievol-

mente si modificano sino a ridursi uguali, riducendosi così i due corpi alla medesima temperatura.

In secondo luogo la quantità non influisce direttamente sul passaggio di un liquido da un vaso ad un altro, poichè il liquido può passare dal vaso ove è in minor quantità (purchè sia più alta la sua colonna e conseguentemente maggiore la forza viva molecolare alla base) a quello ove trovasi in quantità maggiore; e similmente il calore passa da un corpo avente elevata temperatura con piccola quantità di calore ad altro che ne ha maggior copia, ma nel quale la temperatura sia bassa.

In terzo luogo il principio di Newton sugli scambi reciproci di calore fra i corpi asserisce che la quantità di calore che passa da un corpo ad un altro è proporzionale all'eccesso (allorchè questo non sia troppo grande) di temperatura esistente fra i corpi stessi; così la tendenza di un liquido (in un vaso che può comunicare con un altro) a slanciarsi dal primo nel secondo è proporzionale alla differenza di livello del liquido nei due vasi stessi.

Risulta adunque chiaramente da queste considerazioni come la temperatura di un corpo corrisponda al concetto della tensione colla quale il calore si propaga da un corpo ad un altro e resta quindi completamente giustificata ed avvalorata la definizione, per così dice empirica, che più sopra ne abbiamo data.

13. Di tutte le considerazioni fatte nella presente introduzione possiamo quindi porre, senza

restrizione alcuna, come sintesi *che nei fenomeni naturali sussiste il principio fondamentale della trasformazione (diretta e reciproca) dell'energia cinetica in calore od energia termica; che quest'ultima è un modo di movimento della materia ed è suscettibile nei corpi delle due forme dell'energia cinetica e potenziale.*

Sino ad ora il fenomeno fu considerato però per quanto riguarda solamente la sua *modalità*, ma di qui in poi dovremo intrattenerci anche sulle relazioni di *quantità* dei suoi elementi, per applicare in seguito tanto la modalità quanto le leggi del fenomeno alla spiegazione scientifica e rigorosa della numerosa serie dei fatti termici. Intanto premettiamo che le conclusioni del presente lavoro dovranno corrispondere alla nozione seguente: che i fenomeni termici si riducono a scambi reciproci di moto nei corpi, che quindi (sebbene apparentemente assai complessi) pure sono retti da leggi molto semplici e generali, cioè dalle leggi generali della Dinamica e che infine tutte le esplicazioni della materia stanno implicite nei tre princípi fondamentali: *indefinita conservazione, indipendente coesistenza di più moti in un corpo, reazione uguale e contraria all'azione.*

PARTE PRIMA.

CAPITOLO PRIMO.

Principio di Mayer.

14. I fatti e le considerazioni esposti precedentemente ci hanno dimostrato che realmente può avverarsi nella numerosa serie dei fenomeni naturali una trasformazione d'energia meccanica in calore ed una reciproca di calore in energia meccanica e che questi due elementi del fenomeno sono commisurati l'uno all'altro come ogni reazione è commisurata all'azione, giusta la terza legge razionale della Dinamica. In questo principio è tracciata la legge del fenomeno poichè è indicato il rapporto quantitativo dei suoi elementi, anzi sta implicito il fatto che negli scambi reciproci fra lavoro e calore deve sussistere un rapporto costante fra la quantità di lavoro scomparso e quella di calore sviluppata, ossia fra l'unità di lavoro e l'unità di calore. Queste essendo arbitrarie si è convenuto di assumere per unità di misura del Lavoro il *Chilogrammetro,* quello

necessario ad innalzare un chilogrammo all'altezza di un metro, e per unità di misura del Calore la *Caloria*, quello necessario ad elevare di un grado centesimale di temperatura un chilogrammo d'acqua distillata presa al massimo di densità. Il rapporto costante in questione è quindi il rapporto sussistente fra il chilogrammetro e la caloria e chiamasi *Equivalente dinamico del calore.*

Dobbiamo nel presente capitolo occuparci della determinazione sperimentale di questo cofficiente e dimostrare che il fatto implicito nel principio sopra enunciato è rigorosamente vero per sè ed in tutte le sue conseguenze. Alla determinazione sperimentale di quel coefficiente basterebbe l'accurata analisi di un fenomeno nel quale accada una qualsiasi trasformazione di lavoro in calore o reciprocamente, nel quale sia possibile assegnare a tutto rigore la misura delle quantità d'energia che mutuamente si convertono, ed infine non avvengano alterazioni nella struttura chimica e fisica dei corpi che si prestano alla ricerca. Numerosi ed assai svariati furono i metodi intrapresi a quest'uopo dal 1842 in poi, metodi diretti ed indiretti, fondati alcuni sul lavoro delle macchine a vapore, altri sul lavoro meccanico prodotto nella dilatazione dei gaz, altri sul paragone dei calori specifici a pressione e volume costante dell'aria, altri ancora sull'attrito dei liquidi e dei solidi, o sul calore promosso dalle correnti indotte. Noi riserbandoci di esporre rigorosamente e discutere alcuni di questi metodi lungo il corso del presente lavoro, per non pre-

mettere ora delle nozioni empiriche, accenneremo solo a quelli di Joule, Hirn e Cantoni.

15. Metodo di Joule. — Nelle sue svariate e celebri determinazioni dell'equivalente dinamico del calore lo Joule si servì anche dello strofinio di un solido contro un liquido. A quest'uopo dispose un vaso metallico, ben difeso dall'irridiazione esterna, contenente un liquido opportuno entro cui poteva ruotare (strofinandosi così col liquido) una ruota a palette in virtù di una fune avvolta al suo asse e che si svolgeva colla caduta di due pesi uguali. L'attrito delle palette contro il liquido faceva sì che una parte del lavoro motore impiegato ad indurre in esse la rotazione si trasformava in calore riscaldando così il liquido di cui erano rigorosamente conosciuti alcuni coefficienti termici da introdursi poi nel calcolo della esperienza. Se supponiamo allora che P sia il peso in chilogrammi di ciascuno dei due pesi alternativamente discendenti dall'altezza, s ed n il numero delle discese che inducono nel liquido una quantità di calore Q calcolabile e quindi nota, sarà :

$$L_m = 2\, n\, P\, s$$

il lavoro motore eseguito durante la determinazione. Ora notiamo che la quantità L_m non va spesa totalmente per provocare la quantità Q di calore, ma una parte L_v è impiegata altresì nel comunicare una certa velocità v al sistema (misurabile seguendo l'andamento dei pesi lungo i due regoli graduati R ed R^1) ed una parte L_r nel vincere le resistenze esterne; quest'ultima si

può pure determinare rendendo l'asse di rotazione indipendente dalle palette e stabilire così sperimentalmente il peso p addizionale valevole ad imprimere al sistema un moto uniforme dopochè i due pesi P, pendenti dalle funi avvolte nello stesso verso sull'asse di rotazione, si facevano equilibrio. Siccome la forza viva corrispondente alla velocità v del sistema di massa $2\,m$ è $2\,\frac{m\,v^2}{2}$ ossia $m\,v^2$ e siccome d'altra parte sussiste la

$$m = \frac{P}{g}$$

ove g è l'accelerazione di gravità nel luogo dell'esperienza, così sarà (per n discese):

$$L_v = n\,\frac{P\,v^2}{g}.$$

Avremo poi:

$$L_r = n\,p\,s.$$

Quindi la

$$L_m = L_v + L_r + Q\,E$$

(ove E è il valore dell'equivalente dinamico del calore) si trasforma nella:

$$2\,n\,P\,s = n\,\frac{P\,v^2}{g} + n\,p\,s + Q\,E$$

e siccome in questa equazione tutto è noto dalla

esperienza meno la E, potremo ricavare:

$$E = n \frac{s(2P + p) - \frac{Pv^2}{g}}{Q}.$$

Tre serie di esperienze furono eseguite dallo Joule con questo metodo: nella prima il vaso adoperato era di rame e le palette di ottone ruotavano nell'acqua; nella seconda il vaso era di ferro e le palette pure di ferro ruotavano nel mercurio; nella terza due ruote di ferro si strofinavano nel mercurio. Esse diedero per E i valori medi seguenti:

1.ª serie	Kg.metri	424.9
2.ª »	»	425.7
3.ª »	»	426.3

D'onde il valor medio finale:

$$E = 425.6.$$

16. Metodo di Hirn. — Il valore dell'equivalente dinamico del calore venne da Hirn determinato per mezzo del confronto fra la quantità di calore scomparsa da un dato volume di vapore che serve a produrre il moto alternativo dell'embolo nel cilindro di una motrice a vapore e la quantità di lavoro contemporaneamente da questa eseguito, allorchè essa sia arrivata al periodo di attività regolare. Per ciò supponiamo sia Q la quantità di calore di cui è dotato quel volume di vapore nell'atto in cui abbandona la caldaia per portarsi nel cilindro, q la quantità

di calore ceduta al condensatore della motrice, q^1 quella dispersa per irradiazione dai pezzi riscaldati della macchina, L_u il lavoro utile ottenuto, L_p il lavoro delle resistenze passive. Allora possiamo scrivere che:

$$Q = q^1 + \frac{L_p}{E} + \frac{L_u}{E} + q$$

donde:

$$E = \frac{L_u + L_p}{Q - q - q^1}$$

Hirn trovò modo nelle sue diligenti e numerose esperienze di calcolare colla massima approssimazione possibile le quantità espresse nella formula per il che il valore di E gli riuscì determinabile ottenendo per media di molte prove:

$$E = 398.$$

17. Metodo di Cantoni. — Questo metodo è fondato sul fatto che un liquido si riscalda allorchè viene arrestato dopo aver percorso un determinato spazio di caduta; il mercurio si presta meglio d'ogni altro a questa prova come quel liquido che è pochissimo vaporabile, non aderisce al vetro, è buon conduttore del calore, ed ha piccola caloricità specifica. Se supponiamo che l'altezza di caduta sia s per una data massa di mercurio avente l'unità di peso e che sia Q la quantità di calore promossa allora potremo scrivere che:

$$L_m = s = E\,Q$$

donde:

$$E = \frac{s}{Q}$$

ove essendo s e Q calcolabili con molta approssimazione sperimentalmente, E è senz'altro determinato. Per media di varie serie di prove si ottenne:

$$E = 423{,}8.$$

18. Si noti che tanto nelle esperienze ora accennate che in quelle da accennarsi in seguito, ad onta dei metodi diversi adoperati, pure i risultati numerici della quantità E riuscirono abbastanza concordanti e tutti all'incirca prossimi al valore di chilogrammetri 425; possiamo quindi ritenere essere necessario il lavoro di 425 chilogrammetri per riscaldare un chilogramma di acqua distillata, presa al suo massimo di densità, di un grado centesimale di temperatura, ossia essere capace dell'innalzamento di 425 chilogrammi all'altezza di un metro la forza motrice promossa dalla trasformazione di una caloria in lavoro meccanico. Si noti, inoltre, che lo stesso valore si è ottenuto indipendentemente dalla natura chimica delle sostanze adoperate per la trasformazione e che quindi fino da questo punto possiamo convincerci essere il calore una energia d'indole molto generale, ed il suo equivalente dinamico una quantità costante per qualunque modo di trasformazione. L'esperienza ce lo ha dimostrato, ma il principio è così importante e fondamentale che riteniamo utile e quasi necessario il confermarlo con una dimo-

strazione matematica. Per ciò ricordiamo che la dinamica ha dimostrato in tutta la sua generalità *essere invariabile la somma di tutte le energie di un sistema abbandonato a sè stesso;* e supponiamo appunto di considerare un tale sistema formato a sua volta da due sistemi S ed S^1 nell'uno dei quali in qualunque modo si trasformi lavoro in calore, nell'altro pure in qualunque modo avvenga la trasformazione inversa.

Abbiamo così un sistema *conservativo.* Sia, se pure è possibile, E l'equivalente dinamico del calore in S, ed E^1 in S^1; e precisamente (chiamando con α^2 una quantità essenzialmente positiva)

$$E^1 = (E + \alpha^2)$$

ossia:

$$E^1 > E.$$

Se nel sistema S si sfrutta il lavoro L la quantità di calore risultante sarà:

$$Q = \frac{L}{E}$$

la quale riversata in S^1 produrrà il lavoro:

$$L_1 = Q(E + \alpha^2) = (E + \alpha^2)\frac{L}{E}.$$

Ma L_1 sfruttato ancora in S darà luogo a sua volta alla quantità di calore:

$$Q_1 = \frac{L_1}{E} = (E + \alpha^2)\frac{L}{E^2}$$

che riversata nuovamente in S^1 produrrà il lavoro:

$$L_2 = Q_1 (E + \alpha^2) = (E + \alpha^2)^2 \frac{L}{E^2}$$

e così di seguito; cosicchè dopo n trasformazioni reciproche il sistema S^1 sarà capace del lavoro:

$$L_n = Q_{n-1} (E + \alpha^2) = (E + \alpha^2)^n \frac{L}{E^n}$$

ossia:

$$L_n = L\left(1 + \frac{\alpha^2}{E}\right)^n.$$

La quantità $\left(1 + \frac{\alpha^2}{E}\right)$ è certamente maggiore dell'unità, per cui col crescere delle trasformazioni, crescendo n, la quantità:

$$\left(1 + \frac{\alpha^2}{E}\right)^n$$

potrà diventare infinitamente grande e con essa il lavoro L_n.

Dunque da un dato lavoro L si verrebbe ad ottenerne uno L_n grande quanto si vuole per mezzo di semplici trasformazioni alternate in un sistema abbandonato alle sue sole forze interne; il che è contrario al principio della invariabilità della somma delle energie di un sistema conservativo, e quindi è assurdo.

Notiamo inoltre che se fosse:

$$E^1 < E$$

ossia:

$$E^1 = (E - \alpha^2)$$

otterremmo dopo n trasformazioni reciproche:

$$L_n = L\left(1 - \frac{\alpha^2}{E}\right)^n.$$

Essendo in questo caso la quantità:

$$\left(1 - \frac{\alpha^2}{E}\right)$$

minore dell'unità otterremmo, con un dato lavoro iniziale, crescendo il numero delle n, un lavoro L_n infinitamente piccolo. Ma questa distruzione di lavoro non è meno assurda che la creazione di lavoro dal nulla; per cui in qualunque modo deve essere:

$$E = E^1$$

che è quanto si voleva dimostrare.

Possiamo adunque ritenerci autorizzati a formulare in tutta la sua generalità il cosidetto *principio di Mayer* che è uno dei due princípi fondamentali della termodinamica sui quali noi fonderemo tutte le ulteriori investigazioni, ossia: *Nelle trasformazioni reciproche del lavoro dinamico e del calore sussiste un rapporto costante fra il chilogrammetro e la caloria, indipendente dai corpi e dal modo di trasformazione.*

19. Dietro quanto si disse al paragrafo 11 relativamente ai lavori che il calore compie nei corpi, dietro il principio della conservazione della

energia e quello di Mayer, se consideriamo che in un corpo avente l'unità di peso si effettui una variazione $\Delta(Q)$ di calore e se chiamiamo con $\Delta(L_i)$ e $\Delta(L_e)$ le corrispondenti variazioni nei lavori interni ed esterni del corpo stesso potremo scrivere che:

$$E\Delta(Q) = \Delta(L_i) + \Delta(L_e)$$

oppure chiamando con λ l'equivalente calorifico del lavoro, per $\lambda = \frac{1}{E}$,

$$\Delta(Q) = \lambda\{\Delta(L_i) + \Delta(L_e)\} \qquad (11)$$

la qual formula esprime analiticamente la conseguenza fondamentale della legge di Mayer.

Ora egli è chiaro che allorquando un corpo non è animato da movimenti possibili il suo stato non può dipendere da altro che dalla quantità d'energia sua propria che sarà in parte cinetica, in parte potenziale; la prima sarà corrispondente al moto termico delle sue particelle, la seconda alla loro mutua posizione. Ma lo stato di un corpo è completamente noto allorchè se ne conoscano la temperatura t, il volume v e la pressione p esercitantesi sull'unità di superficie; devono adunque le t, p, v essere ciascuna funzione dell'energia cinetica V e della potenziale W di cui è dotato il corpo nell'istante in cui viene considerato, energie V e W variabili in esso indipendentemente l'una dall'altra. Cosicchè avendosi le tre equazioni del tipo:

$$v = f_1(V, W), \quad t = f_2(V, W), \quad p = f_3(V, W)$$

si potranno eliminare le V e W ed ottenere la

$$\varphi(t, p, v,) = 0 \qquad (12)$$

che chiameremo l'*equazione dello stato fisico del corpo.*

Se si verificherà nel corpo una trasformazione muteranno in generale di valore tutte e tre le quantità t, p, v, in modo però sempre che due si potranno considerare come variabili indipendenti, l'altra come funzione di queste. Ad esempio se si considera la t quale funzione di p e v siccome lo stato del corpo è noto quando si conoscono i valori delle t, p, v, così esso sarà definito per ogni coppia di valori delle p e v.

Ne segue il lavoro interno L_i il quale è unicamente determinato dalle V e W, e sarà funzione delle p e v, cosicchè

$$L_i = F(p, v) \qquad (13)$$

Allora se p_1 e v_1 sono i valori della pressione corrispondente ad uno stato iniziale del corpo, p_2 e v_2 quelli corrispondenti ad uno stato finale, possiamo asserire essere:

$$F(p_2, v_2) - F(p_1, v_1)$$

il lavoro interno eseguito nella trasformazione e concludere che *per conoscere il lavoro interno eseguito da un corpo, il quale si porta da uno stato iniziale ad uno finale, è sufficiente conoscere questi due stati fra i quali accade aumento o diminuzione di calore.*

20. Ma potremo noi enunciare il medesimo principio relativamente al lavoro esterno? La ri-

sposta non è facile a prima giunta, per cui dobbiamo intraprendere a questo riguardo un'analisi accurata. Notiamo intanto che nel passaggio di un corpo da uno stato iniziale ad uno finale variano in generale tanto la p che la v. Supponiamo che il volume dal valore v_o nello stato iniziale si porti a diventare v nello stato finale e supponiamo sia p_m la cosidetta *pressione media* da surrogare alla effettiva pressione variabile da un punto all'altro. Allora potremo asserire essere il lavoro esterno rappresentato dal prodotto della pressione media per la dilatazione subita dal corpo, e quindi scrivere:

$$\Delta (L_e) = p_m . (v - v_o). \tag{14}$$

Consideriamo ora nel piano xy due rette Ox,

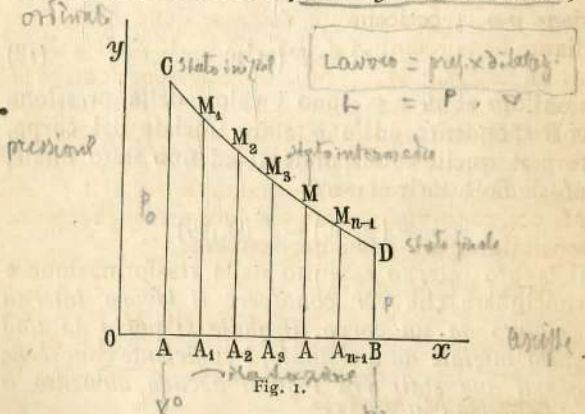



Fig. 1.

Oy fra loro normali nel punto O che assumeremo come assi coordinati, *ascisse* ed *ordinate;*

colle rette OA, OB rappresenteremo (fig. 1) la misura dei volumi v_0 e v, e colle AC, BD quella delle corrispondenti pressioni p_0 e p alle quali il corpo è sottoposto nello stato iniziale e finale. Dietro tale rappresentazione grafica possiamo intendere che il punto C rappresenti lo stato iniziale, il punto D il finale ed un punto M qualunque uno stato intermedio; se molti di questi punti M sono conosciuti, allora la linea $C M_1 M_2 M_3 M \ldots D$ rappresenterà in modo continuo tutta la seria di modificazioni subite dal corpo.

Vediamo ora a che equivalga l'area del trapezio mistilineo $ABCD$ in questa rappresentazione grafica. Per ciò consideriamo una serie di variazioni piccolissime di volumi tale che ciascuna sia la ennesima parte della variazione totale $v - v_0$; siano esse rappresentate, sull'asse delle OX, mediante le porzioni $A A_1$, $A_1 A_2, \ldots A_{n-1} B$ e siano $A_1 M_1$, $A_2 M_2 \ldots A_{n-1} M_{n-1}$ le corrispondenti pressioni. È evidente allora che l'area del trapezio $ABCD$ sarà uguale alla somma delle aree dei trapezi successivi $A C M_1 A_1$, $A_1 M_1 M_2 A_2, \ldots A_{n-1} M_{n-1} D B$. Se n è molto grande le rette AC, $A_1 M_1$ ecc. sono vicinissime tra loro per il che senza sensibile errore possiamo scrivere:

$$\text{Area}\,(A\,C\,M_1\,A_1) = A\,A_1\left(\frac{A\,C + A_1\,M_1}{2}\right) = S_1$$

$$\text{Area}\,(A_1\,M_1\,M_2\,A_2 = A_1\,A_2\left(\frac{A_1\,M_1 + A_2\,M_2}{2}\right) = S_2$$

. . . .

$$\text{Area}\,(A_{n-1}\,M_{n-1}\,D\,B) =$$

$$A_{n-1}\,B\left(\frac{A_{n-1}\,.\,M_{n-1} + B\,D}{2}\right) = S_n;$$

donde:

$$\text{Area}\,(A\,B\,C\,D) = S_1 + S_2 + \ldots S_n =$$

$$\frac{A\,B}{n}\left\{\frac{A\,C}{2} + A_1\,M_1 + A_2\,M_2 + \ldots \frac{B\,D}{2}\right\}.$$

Ma:

$$A\,B = (v - v_o),\quad A\,C = p_o,$$

$$A_1\,M_1 = p_1,\quad A_2\,M_2 = p_2,\quad B\,D = p;$$

quindi:

$$\text{Area}\,(A\,B\,C\,D) =$$

$$(v - v_o)\,\frac{1}{n}\left\{\frac{p_o + p}{2} + p_1 + p_2 + \ldots\right\}.$$

Ora la quantità:

$$\frac{1}{n}\left\{\frac{p_o + p}{2} + p_1 + p_2 + \ldots\right\}$$

rappresenta la pressione media costante che lungo la $O\,B$ avrebbe prodotto lo stesso lavoro esterno della pressione variabile data; per il che:

$$p_m = \frac{1}{n}\left\{\frac{p_o + p}{2} + p_1 + p_2 + \ldots\right\}.$$

Adunque sarà:

$$\text{Area}\,(A\,B\,C\,D) = p_m\,(v - v_o).$$

Ecco come può venire graficamente rappresentato il lavoro esterno che dovevamo considerare, ed ecco ora come questa rappresentazione può darci modo di rispondere categoricamente alla domanda che ci siamo fatta. È chiaro che il corpo può passare dallo stato iniziale C allo stato finale D in un numero infinito di modi diversi essendo infinito il numero delle curve che si possono tracciare fra C e D; ed è pur chiaro che al variare di ognuna di tali curve varierà corrispondentemente l'area del trapezio mistilineo $ABCD$ ossia, per quanto abbiamo dimostrato, il lavoro esterno eseguito dal corpo.

Concludiamo adunque che *per conoscere il lavoro esterno eseguito da un corpo, il quale si porta da uno stato iniziale ad uno finale, non è sufficiente conoscere questi due stati fra i quali accade la modificazione, ma è necessario altresì che siano noti gli stati intermedi di questa ovvero sia nota la relazione che lega la pressione al volume.*

21. Alcune delle trasformazioni che si operano in un corpo, quando si faccia variare la quantità di calore contenutavi oppure il volume o la pressione, sono assai importanti a considerarsi per le ulteriori investigazioni che abbiamo di mira, per il che dobbiamo darne particolarmente un cenno:

1.° *Trasformazione a temperatura costante.* Potrebbe darsi il caso che nei mutamenti del corpo la temperatura rimanesse costante; ciò equivarrebbe a supporre che nella quantità $\Delta(L_i)$, che rappresenta la variazione di lavoro interno, fosse

nulla quella parte che corrisponde all'aumento di temperatura. Se chiamiamo con $\Delta(L_t)$ la variazione corrispondente alla temperatura, con $\Delta(L_m)$ quella corrispondente alla distanza molecolare, allora:

$$\Delta(L_i) = \Delta(L_t) + \Delta(L_m)$$

e quindi la (11) si trasforma nella:

$$\Delta(Q) = \lambda\{\Delta(L_t) + \Delta(L_m) + \Delta(L_e)\} \qquad (15)$$

e nel caso che ora consideriamo, per $\Delta(L_t) = 0$ avremo:

$$\Delta(Q) = \lambda\{\Delta(L_m) + \Delta(L_e)\} \qquad (16)$$

la qual formula esprime analiticamente la trasformazione a temperatura costante od *isotermica*.

2.° *Trasformazione a pressione costante.* Se durante la trasformazione rimane costante la pressione allora:

$$p_m = \text{costante} = p$$

e quindi:

$$\Delta(Q) = \lambda\{\Delta(L_i) + p(v - v_o)\} \qquad (17)$$

la quale esprime analiticamente la trasformazione *isobarica*.

3.° *Trasformazione a volume costante.* È facile il comprendere come in questo caso è necessario che al crescere o al diminuire della quantità di calore che si va somministrando al corpo devono simultaneamente crescere o diminuire il lavoro interno e la pressione.

4.° *Trasformazione a lavoro interno costante.*

In tal caso è:

$$\Delta(L_i) = 0$$

Quindi la formula:

$$\Delta(Q) = \lambda(\Delta \ (L_e)) \tag{18}$$

rappresenta tale trasformazione che dicesi *isodinamica*.

5.° *Trasformazione a calore costante.* In quest'ultimo caso si suppone che la temperatura, la pressione ed il volume del corpo variino in modo che ad esso non venga nè somministrato, nè sottratto calore. Avremo qui:

$$\Delta(Q) = 0$$

e quindi la formula che rappresenta questa trasformazione detta *adjabatica* sarà:

$$\Delta(L_i) = \Delta(L_e). \tag{19}$$

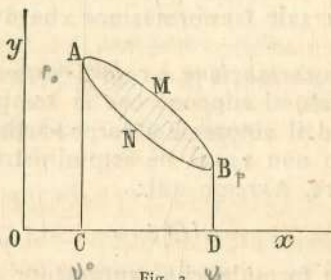
Vedremo poscia come le presenti considerazioni ci aiuteranno a dare spiegazione ed interpretazione scientifica e rigorosa di molti fenomeni termici.

CAPITOLO II.

Principio di Carnot.

22. Ritornando alla rappresentazione grafica del paragrafo 20 consideriamo il caso particolare in cui il corpo, dopo una serie di trasformazioni, ritorni allo stato iniziale. Si trovi dapprima il corpo

nel punto A (fig. 2) a volume v_o e pressione p_o e nella sua trasformazione per la quale giunge al volume v ed alla pressione p segua una legge rappresentata dalla linea AMB. Il lavoro fatto per arrivare da A in B sarà dato dall'area $AMBCD$

Fig. 2.

che assumeremo per positiva essendo degli incrementi le variazioni di volume. Ora il corpo venga ricondotto alle condizioni primitive di volume, temperatura e pressione; il lavoro eseguito in questa trasformazione sarà negativo essendo le variazioni di volume dei decrementi; se il corpo nel ritornare da B in A segue la legge indicata dalla BMA allora il lavoro esterno restituito ad esso sarà uguale a quello eseguito precedentemente, e quindi il lavoro totale relativo alle due trasformazioni da A in B e da B in A lungo la linea AMB sarà nullo; ma se il corpo seguirà al contrario la legge indicata dalla BNA allora il lavoro corrispondente sarà in generale diverso dal precedente e precisamente uguale a $-BNACD$ e per ciò il lavoro totale eseguito nella trasfor-

mazione $AMBNA$ sarà uguale alla differenza $AMBCD$, $BNACD$ cioè all'area $AMBNA$. Quanto al lavoro interno, ripigliando il corpo esattamente lo stato iniziale, esso alla fine della seconda trasformazione coinciderà col valore che aveva al principio della prima; se nella prima la variazione era $\Delta(L_i)$ nella seconda sarà $-\Delta(L_i)$ e quindi se chiamiamo con $\Delta(Q)$ la quantità di calore ricevuta dal di fuori nella prima fase, con $-\Delta(Q^1)$ quella estrinsecata nella seconda potremo scrivere, pel principio di Mayer, le due seguenti relazioni:

$$E\Delta(Q) = \Delta(L_i) + AMBCD$$
$$-E\Delta(Q^1) = -\Delta(L_i) - BNACD$$

donde:

$$E\{\Delta(Q) - \Delta(Q^1)\} = AMBNA$$

cioè tutta la quantità di calore sparita è equivalente a tutta la quantità di lavoro creata; è facile intendere che se la curva venisse descritta nel senso $ANBMA$ allora si troverebbe distrutto del lavoro e sviluppato del calore, e la quantità di lavoro creata sarebbe equivalente a quella del lavoro distrutto.

Questa serie di trasformazioni ora considerata, per cui il corpo può ritornare allo stato iniziale, chiamasi *ciclo chiuso di trasformazioni;* se esso può percorrersi in ambedue le direzioni $AMBNA$, $ANBMA$ dicesi *invertibile* e lo è allorquando la pressione interna del corpo ad un istante qualunque differisce pochissimo dalla esterna e la temperatura pur di poco differisce da quella del-

l'ambiente dal quale riceve od al quale cede calore. In vista delle considerazioni che dovremo fare fra breve converremo di definire per *sorgente calorifica* un corpo dotato della temperatura T il quale posto a contatto di un altro a temperatura pochissimo differente dalla sua, cede a questo del calore senza però mutare di temperatura; e per *refrigerante* quel corpo che dotato di temperatura t ne riceve pur senza mutare la temperatura stessa. La cosa potrebbe effettuarsi praticamente assumendo la sorgente od il refrigerante di massa assai grande per rispetto a quella del corpo che opera nelle trasformazioni e che diremo *corpo intermediario*; oppure assumendo delle sorgenti o refrigeranti particolari, come sarebbero, ad esempio, dell'acqua a 100° in parte liquida, in parte allo stato di vapor saturo, tenuto alla costante pressione normale, o un miscuglio d'acqua e ghiaccio a 0°.

Se le sorgenti colle quali il corpo intermediario viene posto a contatto durante il ciclo sono varie, esso dicesi *composto;* se sono al contrario solamente due il ciclo dicesi *semplice.*

23. Noi considereremo ora un ciclo chiuso, semplice, invertibile, in un caso particolare, detto *ciclo di Carnot.*

Siano T e t le temperature della sorgente e del refrigerante con cui si porrà successivamente a contatto un dato corpo, il quale supponiamo non possa scambiare calore coll'esterno se non che a quelle due temperature determinate ed invariabili; il ciclo rappresentato graficamente dalla figura 3 risulta delle quattro seguenti trasformazioni;

1.° Il corpo intermediario ha nello stato iniziale la temperatura t, il volume $OF = v_0$, la pressione $FA = p_0$ e senza perdita alcuna di calore

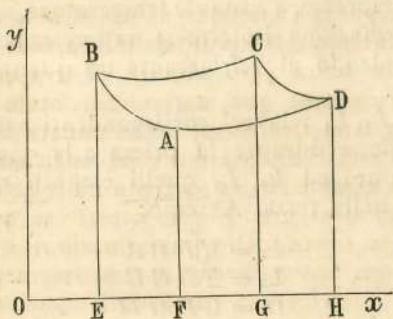



Fig. 3.

viene compresso, sino ad acquistare la temperatura T seguendo la legge indicata dalla curva AB la quale sarà appartenente ad una trasformazione adiabatica.

2.° Posto il corpo intermediario a contatto colla sorgente, dietro la somministrazione di una certa quantità Q di calore lo si lascia espandere mentre rimane alla temperatura invariabile T della sorgente, in modo che il punto rappresentante in ogni istante lo stato del corpo descriva la BC, linea in tal caso appartenente a trasformazione isotermica.

3.° Senza somministrazione alcuna di calore si lasci allora distendere il corpo intermediario sino

a che la sua temperatura divenga ancora t; tale trasformazione rappresentata dalla CD è adunque adiabatica.

4.° Posto il corpo a contatto col refrigerante venga compresso, a costante temperatura, seguendo la trasformazione isotermica rappresentata dalla DA e cedendo al refrigerante un quantità q di calore.

Siano L_1, L_4 i lavori corrispondenti spesi nella compressione durante la prima e la quarta trasformazione, ed L_2, L_3 quelli eseguiti nella seconda e nella terza. Avremo:

$$L_1 = EFBA$$
$$L_2 = EBCG$$
$$L_3 = CDGH$$
$$L_4 = AFDH$$

Il lavoro totale L guadagnato nel ciclo sarà dato dalla:

$$L = L_2 + L_3 - L_1 - L_4 = \text{area } ABCD$$

assumendo come positivi i lavori eseguiti e negativi i lavori spesi, ed il calore scomparso sarà tale per cui:

$$(Q - q) = \lambda L$$

ove λ ha noto il valore $\frac{1}{E}$.

Adunque il ciclo di Carnot è una serie di quattro trasformazioni alternativamente isotermiche ed adiabatiche in cui il corpo intermediario trasforma una quantità di calore $(Q - q)$ in una quantità di lavoro L e trasporta una quantità

di calore q da un corpo a temperatura più elevata T ad uno a temperatura minore t.

Il ciclo di Carnot è invertibile e diffatti nelle trasformazioni ora considerate il corpo intermediario non ha scambiato calore che con corpi la cui temperatura differiva pochissimo dalla sua, la pressione era pochissimo diversa dalla tensione del corpo ed infine non si sfruttava calore nel vincere delle resistenze passive. Perciò se faremo percorrere al corpo intermediario lo stesso ciclo in contrario senso avremo tutti i risultati invertiti e quindi una quantità di calore Q passerà dal refrigerante alla sorgente trasformandosi intanto una quantità di lavoro L in calore. Dunque il ciclo di Carnot permette, per la sua invertibilità, che il calore passi dai corpi a temperatura più bassa a corpi a temperatura più elevata, allorchè simultaneamente del lavoro si trasforma in calore, allorchè cioè sussista la cosidetta *compensazione*. Se tale compensazione non esiste, tutti i risultati della esperienza ci attestano che, pel semplice contatto o comunicazione, il calore non può mai venire trasmesso dal corpo più freddo al corpo più caldo. Porremo dunque come assioma fondamentale il seguente *assioma* di *Clausius* e lo giustificheremo colle parole dello stesso Clausius.

24. « *Il calore non può passare da sè stesso da un corpo freddo ad un corpo caldo,* ovvero il calore non può passare da un corpo freddo ad un corpo più caldo senzachè si presenti simultaneamente un'altra modificazione dipendente da quel passaggio . . .

. . . » Anzitutto l'assioma esprime che nello scambio immediato del calore, che si opera per conducibilità o per irradiazione tra due corpi, il corpo più caldo non può mai ricevere dal più freddo più calore di quello ch'esso gliene comunica. Ma questo assioma non è relativo a questo solo fenomeno, esso si estende a tutti quelli per i quali si può effettuare un passaggio di calore tra due corpi di temperature diverse; fra questi fenomeni devonsi sopratutto osservare quelli nei quali lo scambio di calore è operato per mezzo di uno o di parecchi corpi variabili, che nel loro cambiamento di stato qualche volta ricevono calore da un altro corpo e qualche volta ne comunicano ad un altro. Esaminando più davvicino i risultati di questi fenomeni si troverà poter succedere che da un canto il calore passi da un corpo più freddo ad un corpo più caldo, mentrechè da un altro canto nella medesima operazione un'altra quantità di calore è trasportata da un corpo caldo ad un corpo freddo, senzachè del resto si presenti alcuna modificazione permanente. In questo caso non si ha da fare con un semplice passaggio di calore da un corpo freddo ad un corpo più caldo, o più brevemente con un passaggio di calore ascendente, ma con due passaggi di calore correlativi e di senso contrario, l'uno ascendente l'altro discendente, che si compensano scambievolmente. Dippiù può accadere che un passaggio di calore ascendente non sia legato in una sola e medesima operazione con un passaggio di calore discendente, ma che invece si presenti un'altra modificazione permanente, dotata della pro-

prietà di non poter essere distutta, a meno che non sia sostituita da un'altra modificazione permanente della stessa natura, od a meno che essa non produca un passaggio di calore discendente. In questo caso si può dire che il passaggio del calore ascendente è legato, se non immediatamente almeno di una maniera mediata, con un passaggio discendente, e questa modificazione permanente, che prende il posto di quest'ultimo, può essere riguardata come una compensazione del passaggio ascendente. È a queste compensazioni che si riferisce il principio e lo si può per mezzo di questa nozione esprimere sotto la forma seguente: Senza compensazione non può esservi passaggio di calore da un corpo freddo ad un corpo caldo. »

25. Ecco ora una conseguenza assai importante delle cose dette e dell'assioma di Clausius: Il corpo intermediario C nel subire la serie di trasformazioni componenti il ciclo abbia ricevuto dalla sorgente S a $T°$ una quantità Q di calore e ceduta una q al refrigerante R a $t.°$

Sappiamo allora che fra la quantità $(Q - q)$ di calore ed il lavoro esterno eseguito sussiste la relazione:

$$(Q - q) = \lambda L.$$

Ma supponiamo ora che esista per avventura un altro corpo C^1 intermediario il quale trasporti da S in R una quantità di calore q^1 maggiore della q, per la medesima quantità di calore trasformata $(Q - q)$; in tale ipotesi avremo:

$$(Q - q) = (Q^1 - q^1)$$

e quindi, per $q^1 > q$ sarà $Q^1 > Q$. Fatto allora per mezzo del corpo C la trasformazione della $(Q - q)$ in lavoro L ed il passaggio della q da S in R, si faccia compiere dal corpo C^1 la trasformazione inversa e si otterrà nuovamente dal lavoro L la quantità $(Q - q)$ di calore, cioè nessuna trasformazione stabile dinamo-termica nel mentre che una quantità $(Q^1 - Q)$ di calore si trasporta realmente dal refrigerante alla sorgente senza compensazione; il che è assurdo poichè contrario all'assioma di Clausius, donde il principio che *la ragione della massima quantità di calore, che in un sistema può essere trasformata in lavoro, alla quantità sottratta alla sorgente non dipende dal corpo intermediario, ma unicamente dalle temperature della sorgente e del refrigerante.* Questo è il *principio di Carnot*, che insieme a quello di Mayer costituisce le due leggi fondamentali della Termodinamica.

È chiaro che la seconda legge della Termodinamica ora enunciata stabilisce una relazione invariabile, indipendente dalla natura dei corpi, fra due quantità di calore e due temperature.

In generale potremmo rappresentare analiticamente la legge sopraddetta colla relazione:

$$\frac{Q - q}{Q} = \varphi(T, t) \qquad (20)$$

essendo φ una funzione delle temperature T, t. Ma inoltre, dietro ciò, siamo autorizzati a convenire (ciò che d'altronde il calcolo dimostra rigorosamente ed in generale) che sussiste una diretta proporzionalità fra la quantità di calore Q

sottratta alla sorgente e quella q ceduta al refrigerante in un ciclo di Carnot da una parte, e dall'altra le funzioni delle temperature T, t della sorgente e refrigerante. Scriveremo adunque la relazione:

$$\frac{Q}{q} = \frac{\varphi_1(T)}{\varphi_1(t)} \tag{21}$$

donde anche:

$$\frac{Q-q}{Q} = \frac{\varphi_1(T) - \varphi_1(t)}{\varphi_1(T)} \tag{22}$$

ove la φ_1 è funzione della temperatura ed indipendente dal corpo intermediario poichè di necessità la sua forma dipende da quella della φ che è appunto indipendente dal corpo stesso.

Essendo poi per il principio di Mayer:

$$(Q-q) = \lambda L$$

così avremo dalla (22):

$$L = \frac{Q}{\lambda} \cdot \frac{\varphi_1(T) - \varphi_1(t)}{\varphi_1(T)} \tag{23}$$

dalla quale si ricava che del calore Q fornito dalla sorgente se ne trasforma in lavoro la sola frazione $\frac{\varphi_1(T) - \varphi_1(t)}{\varphi_1(T)}$ e che per trasformarsi tutto sarebbe necessario fosse $\varphi_1(t) = 0$; il che vedremo a suo luogo essere impossibile a verificarsi.

Il principio di Carnot si applica anche al caso di un ciclo composto scomponendolo in cicli sem-

plici ed anche a quello generale di un ciclo qualunque, senza trasformazioni adiabatiche ed isotermiche, purchè chiuso ed invertibile.

26. Le cose dette sino ad ora riguardano un ciclo invertibile, ma sappiamo che se per avventura la pressione interna ed esterna differiscono di una quantità finita in un tratto qualunque della trasformazione, oppure il corpo intermediario soffre degli attriti, od infine scambia calore con corpi la cui temperatura differisce dalla sua di una certa quantità finita, allora sappiamo che il ciclo non è invertibile, infatti se, ad esempio, il corpo intermediario nella fase di espansione si portasse nel vuoto non potrebbe poi riprendere il suo volume primitivo, se per conduttività cedesse del calore ad un corpo più freddo la trasmissione inversa non potrebbe in seguito avvenire, ed infine se parte del lavoro si sfruttasse nel superare delle resistenze passive di attrito non si potrebbe poi in modo alcuno ripristinare il lavoro dal cacalore svolto per attrito.

Nel primo caso (quando, ad esempio, nella fase di espansione fra due posizioni M ed M^1 la pressione interna è superiore all'esterna) allora se le due pressioni esterne sono le medesime il lavoro interno è sempre lo stesso; ma fra M ed M^1 l'aumento di volume e la pressione sono minori nel presente caso che in quello di un ciclo invertibile; conseguentemente è minore il lavoro esterno e quindi minore anche la quantità di calore $(Q-q)$ trasformata in lavoro esterno fra la sorgente a T ed il refrigerante a t. Dunque se pel ciclo invertibile sussisteva l'eguaglianza:

$$\frac{Q-q}{Q}=\frac{\varphi_1(T)-\varphi_1(t)}{\varphi_1(T)}$$

ora, essendo $(Q-q)$ minore, sarà:

$$\frac{Q-q}{Q}<\frac{\varphi_1(T)-\varphi_1(t)}{\varphi_1(T)} \qquad (24)$$

Allo stesso risultato si perverrebbe qualora nella fase di compensazione la pressione esterna fosse superiore alla interna.

Il caso dell'attrito si riduce al precedente osservando che è necessario allora che la pressione interna sia maggiore della esterna nella fase di espansione, e la esterna maggiore dell'interna nella fase di compressione.

Quanto al terzo caso è chiaro che se il corpo intermediario cede calore ad un corpo più freddo il rapporto $\frac{Q-q}{Q}$ diventa minore di quello delle funzioni delle temperature.

Dunque, in generale, pei cicli non invertibili sussiste la relazione (24).

27. Concludendo, quale sintesi della prima parte del presente lavoro possiamo porre che:

L'equivalente dinamico del calore è costante, qualunque sia il mezzo di trasformazione; la trasformazione dinamo-termica è incondizionata cioè il lavoro meccanico si trasforma tutto in calore; la trasformazione termo-dinamica è condizionata cioè il calore che si trasmette da un corpo più caldo ad uno più freddo può solo, ed in parte solamente, essere trasformata in lavoro.

PARTE SECONDA.

CAPITOLO PRIMO.

Trasformazione di volume.

28. Veniamo ora ad applicare i principii generali della Dinamica e della Termodinamica alle trasformazioni di volume indotte nei corpi dalla energia termica.

Abbiamo veduto nella introduzione come le particelle minime dei corpi si trovino sempre, ad ogni data temperatura, in condizione di moto vibratorio e come alla maggiore o minor velocità di tal moto corrisponda una maggiore o minor tensione molecolare la quale, a guisa di forza centrifuga, tende ed aumentare la grandezza dei pori fisici in opposizione alla coerenza propria del corpo. La formula (10) ci mostra chiaramente che somministrando grado grado del calore ad un corpo, cioè grado grado crescendo la sua energia termica, cresceranno in generale i due lavori interni inerenti alla temperatura ed alla distanza molecolare; quindi, mentre la prima si eleva e con essa au-

menta la tensione delle molecole, dovrà pur la seconda aumentare ossia dovrà il volume primitivo di quel corpo divenire maggiore. Reciprocamente col diminuire l'energia termica di un corpo si abbasserà la sua temperatura e con essa diminuirà la tensione delle molecole le quali, affinchè sussista ancora nell'interno del corpo l'equilibrio dinamico, dovranno grado grado avvicinarsi, ossia il volume dovrà divenire più piccolo del primitivo.

Dunque possiamo asserire che *in generale la energia termica induce trasformazioni di volume nei corpi,* e precisamente aumento di volume nel caso in cui detta energia cresce, diminuzione nel caso in cui essa diminuisce; chiameremo *trasformazione positiva* quella relativa all'aumento, *trasformazione negativa* l'altra. Notiamo che la trasformazione positiva corrisponde ad una conversione di parte dell'energia termica acquistata dal corpo allo stato cinetico in energia termica allo stato potenziale, e reciprocamente la negativa corrisponde ad una conversione inversa d'energia potenziale in cinetica.

Nel presente capitolo ci fermeremo specialmente sulla trasformazione positiva e, per non includere ora nelle nostre considerazioni quei casi in cui l'aumento di volume è così rilevante da mutare le condizioni del fenomeno ed insieme il così detto stato fisico del corpo, parleremo della dilatazione, singolarmente per quanto riguarda i solidi, i liquidi e gli aeriformi. Per ciò ricordiamo qui la definizione, per così dire, empirica dei tre stati d'aggregazione della materia, riserbandoci in altro capitolo a darne la defini-

zione scientifica e rigorosa, desunta dalle condizioni dinamiche particolari in cui si trovano le molecole dei corpi nei loro diversi stati fisici. Si dice *solido* quel corpo che presenta una particolare figura ed oppone una sensibile resistenza alle forze che tenderebbero a modificarla; *liquido* quello che non ha figura propria ma assume la forma dei vasi entro cui è posto ed in cui le molecole, sebbene oppongono una certa resistenza alle forze esteriori (molto minore però che nei solidi), pure sono piuttosto scorrevoli le une rispetto alle altre; *aeriforme* quello che non solo non presenta figura propria ma tende sempre ad occupare tutto il volume che gli è accessibile e di più non manifesta alcuna sensibile coerenza. I solidi e i liquidi non variano sensibilmente nel loro volume apparente col variare di poco la pressione su di essi esercitata, mentre gli aeriformi variano notevolmente nel loro volume al variare della pressione esteriore; inoltre, ad una data pressione e temperatura, in generale le molecole dei solidi sono molto avvicinate fra loro, meno nei liquidi ed assai meno negli aeriformi, cosicchè la *coerenza* di un corpo diminuisce notevolmente col passaggio dallo stato solido allo stato gazoso.

29. Dilatazione nei solidi. = Definiremo quale *coefficiente medio di dilatazione cubica di un solido a pressione costante* l'aumento dell'unità di volume per l'incremento di un grado nella temperatura a partire da un dato punto convenuto di questa, pel quale si assume per lo più lo zero convenzionale termometrico. Se v_0 è

il volume di un dato corpo alla temperatura zero, v_t quello a t gradi e K il detto coefficiente, è chiaro che sarà:

$$v_t = v_o + K t v_o = v_o (1 + K t)$$

ove $(1 + Kt)$ è il così detto binomio di dilatazione cubica, donde:

$$K = \frac{v_t - v_o}{v_o t}. \qquad (25)$$

Ed in generale se v_t e $v_{t'}$ sono i volumi presentati da un corpo alle rispettive temperature t e t' (essendo $t < t'$) sarà:

$$K = \frac{v_{t'} - v_t}{v_o (t' - t)}. \qquad (26)$$

Le due condizioni « a pressione costante — ed a partire da un dato punto convenuto di temperatura » aggiunte alla definizione data sopra non sono per nulla superflue; anzi sono necessarie se si vuole che la definizione sia generale e rigorosa. In primo luogo infatti se crescerà o diminuirà la pressione esterna nel mentre che una data quantità di calore viene somministrata al corpo per indurre la variazione di un grado nella temperatura, diminuirà o crescerà corrispondentemente la variazione di volume; ne consegue che col crescere della pressione esterna dovrà diminuire, a tutto rigore, un tal poco il coefficiente di dilatazione; cosicchè, se non si considera costante la pressione, non può istituirsi un confronto fra i coefficienti di dilatazione delle varie sostanze come

non lo si può istituire per due letture barometriche allorquando non sono prima ridotte allo zero ed al livello del mare. Veramente vedremo che quanto alle variazioni della pressione atmosferica questa influisce insensibilmente sui risultati che si ottengono relativamente ai coefficienti di dilatazione nei solidi, ma in realtà noi dobbiamo pensare che col variare della pressione il fenomeno si modifica e di ciò dobbiamo tener conto anche pei solidi allorchè l'incremento di detta pressione si rende alquanto sensibile. In secondo luogo, l'esperienza ha provato che il coefficiente di dilatazione varia un tal poco colla temperatura e precisamente cresce al crescere di questa; d'altronde ciò è consentaneo alle leggi termo-dinamiche poichè crescendo grado grado la temperatura ed aumentando così le distanze molecolari, grado grado diventa minore la loro forza d'attrazione reciproca; e quindi a temperatura più elevata il medesimo incremento di un grado deve indurre una dilatazione un tal poco maggiore essendo in tal caso minore la forza resistente di attrazione da vincersi nel corpo.

30. Verificatosi che a tutto rigore non è costante il cofficiente di dilatazione nei solidi bisognava rintracciare la legge relativa alle sue variazioni dipendenti dalla temperatura e rappresentarla mediante una formula valevole in generale. Questa fu trovata, e sebbene sia *empirica*, pure rappresenta con grandissima approssimazione l'andamento del fenomeno, e può darci per una temperatura qualunque t il *coefficiente di dilatazione vero* della sostanza che si considera.

Per ciò notiamo che (basandoci sui numerosi dati della esperienza) possiamo esprimere il volume a t gradi (v_t) e quello a t' gradi ($v_{t'}$) di un solido in funzione del suo volume a zero (v_0) e della rispettiva temperatura t e t' colle due formule d'approssimazione seguenti (ove $a, b, c, \ldots$ sono costanti da determinarsi coll'esperienza):

$$v_t = v_0 (1 + a t + b t^2 + c t^3 + \ldots)$$
$$v_{t'} = v_0 (1 + a t' + b t'^2 + c t'^3 + \ldots)$$

donde:

$$K = \frac{v_{t'} - v_t}{v_0 (t' - t)} = a + b (t + t') + c (t'^2 + tt' + t^2) + \ldots$$

ove appunto K risulta variabile colla temperatura. Se ora immaginiamo che l'intervallo $(t' - t)$ di temperatura vada continuamente restringendosi sino a che t' diventa uguale a t, allora otteniamo al limite per K il valore:

$$K_t = a + 2 b t + 3 c t^2 + \ldots$$

Questo valore di K è il coefficiente vero che si cercava ed è questa la formula che rappresenta la legge della dilatazione; notiamo che, senza sensibile errore, si possono trascurare nel caso dei solidi tutti quei termini che contengono la t con esponenti maggiori dell'unità, cosicchè la legge reale della dilatazione dei solidi verrà espressa dalla:

$$K_t = a + 2 b t. \qquad (27)$$

Notiamo altresì che se nella formula:

$$K = \frac{v_{t'} - v_t}{v_0 (t' - t)} = a + b(t' + t) + c(t'^2 + t t' + t^2) + \dots$$

facciamo

$$t = 0$$

otteniamo:

$$K = \frac{v_{t'} - v_0}{v_0 t'} = a + b t' + c t'^2 + \dots$$

e scrivendo t in generale e trascurando il termine $c t^2$ avremo:

$$K = a + b t \tag{28}$$

la quale dà il coefficiente medio di dilatazione di un solido allorquando si parte dallo zero convenzionale termometrico; ed è facile comprendere come in base a diversi valori di K trovati sperimentalmente e corrispondenti a diversi valori di t si possa stabilire un sistema di equazioni simultanee al fine di determinare con molta approssimazione i valori delle costanti a, b; è poi chiaro che la formula calcolata in tal modo ci darà i diversi valori di K con molta approssimazione per tutte quelle temperature che sono comprese solamente nei limiti o e t.

31. Esponiamo ora le varie leggi della dilatazione dei solidi quali risultano dal complesso dei dati dell'esperienza:

1.° La prima legge è quella di cui abbiamo

parlato nel paragrafo precedente, cioè che il coefficiente di dilatazione non è indipendente dalla temperatura, crescendo al crescere di questa, ma non proporzionalmente ad essa e nemmeno nel medesimo rapporto in tutti i corpi. Ecco qui espressa (dietro la formula 28) la legge di dilatazione, per alcuni solidi, in funzione della temperatura.

Zinco . .	$K_1 = 0{,}00002741 + 0{,}0000000233 \, . \, t$
Argento	$K_2 = 0{,}00001809 + 0{,}0000000135 \, . \, t$
Rame . .	$K_3 = 0{,}00001481 + 0{,}0000000185 \, . \, t$
Oro . . .	$K_4 = 0{,}00001358 + 0{,}0000000112 \, . \, t$
Platino .	$K_5 = 0{,}00000851 + 0{,}0000000035 \, . \, t$

2.° Nei corpi a struttura uniforme la dilatazione avviene ugualmente in tutte le dimensioni; nei corpi cristalizzati (meno quelli appartenenti al sistema regolare) essa varia in direzione secondo gli assi cristallografici; diffatti il lavoro interno resistente L_m dovrà variare al variare della orientazione particolare delle molecole dipendente dalla cristallizzazione, orientazione che sarà diversa a seconda della direzione degli assi. Nel caso dei corpi cristallizzati il lavoro L_m indica adunque, oltre il lavoro necessario per vincere la coesione del corpo, anche quello che è necessario per vincere la forza di orientazione molecolare.

3.° La dilatabilità di un dato solido varia a seconda dello stato d'aggregazione delle sue mo-

lecole e specialmente a seconda degli stati allotropici che esso per avventura può presentare.

4.° Un solido dapprima riscaldato e dilatato, non riprende che lentamente, nel raffreddarsi e contrarsi, le primitive dimensioni. Questo fenomeno non è isolato nella serie dei fatti fisici; esso trova la sua spiegazione nel fatto che tutti i corpi, anche un tal poco elastici, tendono a mantenere in parte la modificazione che in essi venne indotta; ha quindi riscontro e conferma nei fenomeni attribuiti alla così detta *elasticità susseguente*, ed analogia col fatto della penetrazione delle cariche in un coibente armato o condensatore elettrico. Difatti allorquando l'azione deformatrice operata in un corpo elastico per effetto di una data forza è di breve durata la modificazione in esso indotta è insensibile cioè il corpo presenta realmente la proprietà di cui è dotato e per la quale si dice appunto che è elastico, ma se l'azione deformatrice è di lunga durata allora si induce nel corpo una modificazione che lentamente va aumentando coll'aumentare del tempo per cui dura quell'azione, cessata la quale la modificazione indotta non diminuisce che lentamente assai ed in generale il corpo per riprendere la sua forma precisa ha bisogno d'essere lasciato a sè per un tempo uguale a quello durante il quale perdurò l'azione deformatrice. Ebbene, il vetro, ad esempio, riscaldato a temperature superiori a cento gradi non ripiglia che dopo alcuni mesi il primitivo volume allorchè si comincia a lasciarlo raffreddare, comportandosi così analogamente ai corpi elastici nelle condizioni

ora citate di elasticità susseguente. Ho detto sopra che tal fenomeno non è isolato; difatti se si considera un condensatore elettrico, ad esempio una bottiglia di Leyda, e lo si carica, il coibente interposto subisce in tal atto la così detta azione deformatrice; allorquando lo si scarica noi sappiamo che esso non ritorna subito nelle condizioni primitive, poichè dà luogo ai residui della carica ossia a successive scariche parziali accennando così di non aver lasciata istantaneamente, all'atto della prima scarica, la modificazione subita nell'atto della carica, e comportandosi quindi come un corpo elastico il quale non riacquista subito completamente la forma primitiva.

5.° La dilatabilità è indipendente dalla natura chimica del corpo che si considera. Questa legge è di tale importanza per la teoria termodinamica che è necessario fermarvisi alquanto e che merita d'essere illustrata e discussa ampiamente.

32. Per ciò dobbiamo dapprima intenderci sul modo di valutare nel modo più conveniente le quantita di calore e sulle leggi che risguardano la così detta *caloricità dei corpi.* A tal proposito possiamo tosto asserire che il mezzo più scientifico per valutare le quantità di calore si è quello di misurarle in chilogrammetri dal momento che l'energia termica è una trasformazione dell'energia meccanica e dal momento che l'equivalente dinamico del calore è costante; però per comodità di discussione e di linguaggio assumeremo per unità pratica di calore la *caloria* definita nell'introduzione, e precisamente quella quantità

di calore che è necessaria ad elevare di un grado la temperatura di un chilogrammo d'acqua distillata presa al massimo di densità, intendendo essere realmente detta quantità corrispondente alla completa trasformazione di un lavoro meccanico di 425 chilogrammetri. Egli è chiaro che uguali quantità di calore non potranno indurre nei diversi corpi, anche a parità di peso o di volume, uguali incrementi di temperatura, poichè diversificando da un corpo ad un altro la coesione relativa diversificherà corrispondentemente il lavoro interno che il calore deve compiere in essi e quindi le rispettive quantità di calore, giusta la nota formula:

$$\Delta (Q) = \lambda \{\Delta (L_i) + \Delta (L_e)\}.$$

Questo fatto è altresì verificato rigorosamente dall'esperienza ed in conseguenza si dice avere i corpi diversa *caloricità specifica.* Chiameremo *calorie di scaldamento a peso* il numero delle calorie necessarie per elevare di un grado un chilogrammo di un dato corpo, a partire da un punto di temperatura uguale per tutti; e *calorie di scaldamento a volume* le analoghe quantità di calore relative all'unità di volume. Denotando con c_p e con c_v le calorie di scaldamento a peso ed a volume, è chiaro che quest' ultime potranno venire espresse in funzione delle prime mediante la relazione:

$$C_v = d \, . \, C_p$$

ove d è il peso specifico della sostanza che si considera

Inoltre il valore delle c_p può essere determinato dall'esperienza per ogni singolo corpo dietro i due seguenti princípi fondamentali.

1.° Allorchè un corpo si raffredda, entro dati limiti di temperatura t', t, di un dato numero di gradi $(t' - t)$, la quantità di calore da esso ceduta al corpo ambiente è identica a quella che fu necessaria per innalzarlo da t a t' gradi di temperatura. In altre parole il lavoro speso per condurre un dato corpo dallo stato iniziale t allo stato finale t' viene totalmente restituito nella trasformazione inversa quando esso dallo stato finale si riduce all'iniziale. Questo principio non forma un'asserzione gratuita poichè è una conseguenza diretta dei princípi termodinamici stabiliti precedentemente.

2.° Allorchè avvengono degli scambi reciproci di calore fra due corpi, le quantità di calore cedute dall'uno sono tutte guadagnate dall'altro, se non vi è dispersione all'esterno ossia se il sistema di quei due corpi è conservativo. Questa è una conseguenza diretta del principio della conservazione della energia.

Ammessi questi due princípi, se supponiamo che la massa m di un corpo a temperatura t le cui calorie di scaldamento a peso sono c_p venga a mescolarsi colla massa m' di un altro a temperatura t' maggiore di t le cui calorie di scaldamento a peso sono c'_p, e se la temperatura finale della miscela è θ, allora potremo scrivere che la quantità di calore Q' ceduta ossia:

$$Q' = m' c'_p (t' - \theta)$$

è identica a quella Q guadagnata cioè:

$$Q = m\, c_p\, (\theta - t)$$

ossia:

$$m'\, c'_p\, (t' - \theta) = m\, c_p\, (\theta - t)$$

donde:

$$c_p = \frac{m'\, c'_p}{m} \cdot \frac{t' - \theta}{\theta - t}.$$

Ma se si assume pel corpo di massa m' l'acqua distillata allora $c'_p = 1$ e quindi:

$$c_p = \frac{m'}{m} \cdot \frac{t' - \theta}{\theta - t} \qquad (29)$$

ove m, m', t, t', θ sono tutte quantità determinabili colla esperienza. Noto il valore di c_p sarà pur noto il corrispondente valore di c_v.

Notiamo ora che in generale:

$$\theta = \frac{m\, c_p\, t + m'\, c'_p\, t'}{m\, c_p + m'\, c'_p} \qquad (30)$$

e che se i due corpi da mescolarsi hanno il medesimo valore c_p per le calorie di scaldamento, ossia sono masse di uno stesso corpo omogeneo, allora:

$$\theta = \frac{m\, t + m'\, t'}{m + m'}. \qquad (31)$$

Nella introduzione al presente lavoro abbiamo asserito essere la temperatura di un corpo dipen-

dente dalla velocità vibratoria delle sue molecole; ora se ciò è proprio conforme alla realtà delle cose, dovrà accadere, nel caso della mescolanza di due corpi, una specie di urto, uno scambio di moto fra quelle molecole che, per essere a temperatura diversa, hanno velocità di vibrazione diverse e forze vive pure diverse; dietro questi scambi reciproci dovrà risultare per la miscela una forza viva molecolare media la quale darà luogo alla temperatura finale della miscela stessa. Difatti la formula (31) esprimente la così detta legge di Richmann offre la piena analogia colla (3) che abbiamo trovato nel caso dell'urto dei corpi anelastici; analogia che sussiste tanto nella forma quanto nel significato meccanico delle quantità, dalla cui combinazione risultano i valori di θ e di u che qui riportiamo affinchè se ne vegga chiaramente il confronto:

$$\theta = \frac{m\,t + m'\,t'}{m + m'} \qquad u = \frac{m\,v + m'\,v'}{m + m'}$$

ove per trovare il valore di θ e di u abbiamo ammesso il principio (terza legge della dinamica) della reazione uguale e contraria all'azione e precisamente riguardo a θ abbiamo ammesso che le quantità di calore scambiate fra le due masse erano identiche, e riguardo ad u che erano tra loro uguali le quantità di moto scambiatesi nell'atto dell'urto; ed ove t, t' θ si possono riguardare come esprimenti quantità analoghe a quelle rappresentate da v, v', u, tranne che se quest' ultime indicano velocità di traslazione le prime si

riferiscono a velocità di vibrazione. Se supponiamo che le m, m' siano uguali allora:

$$\theta = \frac{t + t'}{2} \qquad u = \frac{v + v'}{2}$$

e tanto l'una che l'altra formula sono verificabili coll'esperienza. Notiamo che l'analogia ora citata sta anche in generale allorchè la formula di Richmann serve per masse eterogenee, nel qual caso sussiste la (30). Allora possiamo dire che come la massa di un corpo esprime l'attitudine che esso ha a richiedere, per una data velocità, una data forza motrice, così la quantità $m\,c_p$ esprime l'attitudine del corpo a richiedere, per una data temperatura, un dato numero di calorie.

33. Nel definire tanto l'unità di calore quanto le calorie di scaldamento a peso ed a volume abbiamo aggiunto la frase « a partire da un punto di temperatura uguale per tutti i corpi ». Sarà bene giustificare questa frase affinchè non nascano equivoci. Per gli usi pratici possiamo ritenere, senza sensibile errore, che il calore specifico di un corpo sia costante, almeno fra 0° e 100°; ma rigorosamente l'esperienza prova che esso varia colla temperatura tendendo a crescere col crescere di questa. Adunque se vogliamo poter confrontare i diversi calori specifici dei corpi dobbiamo considerarli ad una stessa stregua e partire quindi da un punto di temperatura identico per tutti. Ma ora noi ci domandiamo: quale sarà il *calore specifico vero* di un corpo ad una

data temperatura, o meglio quale sarà la legge che rappresenta le variazioni del calore specifico in funzione della temperatura?

Rispondiamo tosto che se si divide il numero q delle calorie necessarie a portare un chilogrammo di un dato corpo da una temperatura t ad un'altra t' avremo nella quantità:

$$c_p = \frac{q}{(t' - t)}$$

il così detto *calore specifico medio del corpo*; e che i dati dell'esperienza hanno permesso ai fisici di rappresentare la legge delle variazioni sopra indicate mediante una formula empirica del tipo:

$$q = a\,t + b\,t^2$$

ove q esprime la quantità di calore necessaria per scaldare un chilogrammo di un corpo da 0° a t° ed a, b sono due costanti da determinarsi coll'esperienza. Se scriviamo la formula analoga

$$q' = a\,t' + b\,t'^2$$

e sottragghiamo la prima dalla seconda otteniamo:

$$C = \frac{q' - q}{t' - t} = a + b\,(t' - t)\,.$$

Ora supponendo che t' si avvicini continuamente a t sino a coincidere con esso, allora al limite il valore di C sarà il calore specifico vero del corpo alla temperatura t, e sarà:

$$C_t = a + 2\,b\,t \qquad (32)$$

la qual relazione esprime per ogni singola sostanza la legge colla quale varia C_t al variare di t. Ecco alcuni esempi per formule che valgono entro i limiti di temperatura 0° e 250°.

Ferro . .	$C_t' = 0,1053 + 2 . 0,0000\,71 . t$
Rame . .	$C_t'' = 0,0910 + 2 . 0,0000\,23 . t$
Stagno .	$C_t''' = 0,0500 + 2 . 0,0000\,44 . t$
Piombo.	$C_t'''' = 0,0286 + 2 . 0,0000\,19 . t$
Zinco . .	$C_t''''' = 0,0865 + 2 . 0,0000\,44 . t$

Notiamo che i risultati della esperienza sono pienamente d'accordo coi princípi termodinamici; infatti se noi consideriamo un corpo a temperatura elevata sappiamo che in tali condizioni esso, per l'incremento di un grado, si dilata maggiormente che se fosse a temperatura meno elevata, quindi dovendo essere $\Delta(L_m)$ e $\Delta(L_e)$ maggiori sarà pur maggiore in quelle condizioni il valore di $\Delta(Q)$.

Notiamo inoltre, prima di lasciare questo argomento, come il termine $\lambda\,\Delta(L_t)$ nella formula (15) si trasforma nell' equivalente $c_t . \Delta(t)$ ove c_t esprime il numero delle calorie necessarie a far variare di 1° la sola temperatura del corpo (senza includere gli altri lavori che il calore vi compie) e $\Delta(t)$ la variazione occorsa nella temperatura. Le c_t esprimono il *calore specifico assoluto* o le *calorie di temperatura* del corpo. La formula (15) trasformata in tal modo sarà quindi:

$$\Delta(Q) = c_t\ \Delta(t) + \lambda\{\Delta(L_m) + p_m(v - v_o)\}. \quad (33)$$

Se consideriamo il caso particolare delle calorie di scaldamento a volume c_v, allora la variazione di temperatura è relativa ad 1°, quella di volume è il coefficiente di dilatazione del corpo che si considera; e p_m è costante quindi per:

$$\Delta(Q) = C_v, \quad \Delta(t) = 1, \quad (v - v_o) = K \quad p_m = p$$

avremo:

$$C_v = (c_t + \lambda\, l_m + \lambda\, K p). \qquad (34)$$

34. Dopo questa disgressione, che d'altra parte era necessaria per la chiara intelligenza di quanto dovremo ora esporre, ritorniamo alla 5ª legge della dilatazione dei solidi.

Siccome i corpi solidi non presentano, per uguali incrementi di temperatura, uguali aumenti di volume e siccome d'altronde non sono uguali le quantità di calore che si richiedono per indurre gli stessi incrementi di temperatura, così sarà diverso per i vari corpi il numero delle calorie necessarie per produrre in essi uguali incrementi nell'unità di volume presi quei corpi tutti a partire da una stessa temperatura; queste calorie vennero chiamate *calorie di dilatazione.* Se supponiamo di considerare l'incremento unitario di 0,0001 dell'unità di volume e se chiamiamo con C_δ le calorie di dilatazione è chiaro che queste saranno date dalla relazione:

$$\frac{C_v}{C_\delta} = \frac{K}{0{,}0001} \quad .$$

donde:

$$C_\delta = \frac{c_v}{10{,}000\,K}$$

e quindi anche, dalla (34)

$$C_\delta = \frac{c_t + \lambda\, l_m + \lambda\, K\, p}{10{,}000\,.\,K}\,. \tag{35}$$

Ecco ora le leggi relative alle variazioni di C_v in funzione delle proprietà fisiche dei vari solidi:

1.° Le calorie di dilatazione hanno il valor massimo nei solidi più coerenti.

2.° Nei metalli sussiste una stretta relazione fra le loro calorie di dilatazione e le varie proprietà fisiche dipendenti dalla loro coesione e precisamente la tenacità, il coefficiente di elasticità, la durezza, la temperatura di fusione, la densità, la velocità di propagazione del suono.

3.° Nei solidi cristallini, e specialmente in quelli la cui dilatazione termica è molto disuguale nelle varie direzioni, le calorie di dilatazione risultano, a parità di coesione, maggiori che in quelli amorfi.

4.° Le calorie di dilatazione decrescono col crescere della temperatura.

Anche queste leggi sono in pieno accordo coi princípi termodinamici. Infatti dalla (35) si ottiene (ponendo $10{,}000 = a$)

$$C_\delta = \frac{1}{K}\left(\frac{c_t + \lambda\, l_m}{a}\right) + \lambda\,\frac{p}{a}\,.$$

Ora quanto maggiore sarà la coesione del corpo, tanto maggiore dovrà riuscire, a parità di tutte le altre circostanze, la l_m e tanto minore K; dunque dovrà al crescere della coesione crescere pure la quantità $C\delta$. In secondo luogo le molecole dei corpi cristallini oltre alla tendenza ad accostarsi hanno anche quella di disporsi le une rispetto alle altre con determinate direzioni nei rispettivi loro assi cristallografici, e quindi il calore applicato a quei corpi dovendo vincere non solo la resistenza delle forze attrattive molecolari ma anche quelle di orientazione risulteranno le $C\delta$, a parità di coesione, maggiori nei solidi cristallini che negli amorfi. In terzo luogo allorchè grado grado cresce la temperatura e diminuiscono i legami e le resistenze molecolari si esige minor forza a separare le molecole e quindi col crescere della temperatura diminuisce la l_m; d'altra parte sappiamo che cresce la K, dunque devono diminuire le $c\delta$.

Diamo qui una tavola la quale sarà chiaramente conferma delle leggi ora enunciate; in essa abbiamo segnato con d la densità del corpo, con e il coefficiente d'elasticità, con T il limite di tenacità, con D la durezza, con t la temperatura di fusione, con V la velocità del suono.

	c_δ	d	e	T	D	t	V
Acciaio .	2,659	21,15	1,956	70,0	0,950	1,300	4,985
Platino .	2,585	21,15	1,704	34,1	0,375	1,800	2,686
Ferro. .	2,485	7,75	1,875	61,1	0,948	1,60	4,916
Rame. .	1,638	8,85	1,220	40,3	0,301	1,100	3,555
Oro . .	1,396	19,26	0,825	27,0	0,167	1,250	1742,5
Argento.	1,042	10,47	0,741	29,0	0,208	1,000	2,707
Zinco. .	0,784	7,14	0,873	12,8	0,183	415	—
Stagno .	0,615	7,29	0,440	2,5	0,027	232	—
Piombo .	0,399	11,38	0,223	2,1	0,016	326	1,228
Calamita.	3,130	5,4	—	—	5,40	—	—
Pirite. .	2,000	5,0	—	—	6,50	—	—
Apatite .	1,977	3,18	—	—	4,50	—	—
Quarzo .	1,233	2,65	—	—	7,00	—	—
Antimon.	1,030	6,70	—	—	—	—	—
Bismuto .	0,744	9,82	—	—	—	—	—

Sussistono in alcuni corpi alcune apparenti eccezioni alle leggi ora enunciate, le quali però ben lungi dal contraddirle realmente le confermano poichè nella considerazione della loro in-

tima struttura fisica si trova la ragione delle accennate divergenze dalla legge.

Dopo quanto abbiamo detto riteniamo adunque dimostrato ciò che si è enunciato nella 5ª legge del paragrafo 31, cioè che la dilatabilità non ha attinenza che colla struttura fisica del corpo e non colla sua natura chimica. Anche per queste relazioni fra le proprietà fisiche e termiche dei corpi rimane avvalorato il concetto dinamico del calore.

35. Abbiamo definito al paragrafo 29 il coefficiente medio di dilatazione cubica di un solido a *pressione costante*; ora notiamo che si potrebbe riscaldare il corpo, sotto opportuna pressione mano mano variabile, in modo che il suo volume rimanga costante. Avremmo allora da considerare il così detto *coefficiente di tensione a volume costante* ed è facile lo scorgere che le calorie c_v saranno minori (a parità di tutte le altre circostanze) in quest'ultimo caso che nell'antecedente, poichè mano mano che in questo caso si somministra calore al corpo esso è speso solamente ad indurre aumento di temperatura.

36. Dilatazioni dei liquidi. — Dicesi *coefficiente medio di dilatazione reale a pressione costante* di un liquido l'aumento di volume della sua unità di volume per l'incremento di un grado nella temperatura a partire da un dato punto convenuto di questa (in generale lo zero termometrico convenzionale), e supponendo inestensibili le pareti del recipiente entro cui il liquido è contenuto.

Analogamente a quanto si disse pei solidi sarà:

$$\delta = \frac{v_t - v_o}{v_o\, t}. \qquad (36)$$

Ecco ora le leggi della dilatazione dei liquidi:

1.° La dilatabilità è in generale maggiore nei liquidi che nei solidi, maggiore anche nei liquidi meno coerenti che nei più coerenti.

2.ª Il coefficiente di dilatazione cresce al crescere della temperatura con legge più rapida di quella indicata pei solidi. Analogamente a quanto si disse per quest'ultimi il coefficiente vero di dilatazione di un liquido sarà espresso dalla relazione:

$$\delta_t = a + 2\, b\, t + 3\, c\, t^2$$

ed il coefficiente medio:

$$\delta = a + b\, t + c\, t^2.$$

Ecco alcuni esempi:

Alcool metilico . .	$\delta = 0{,}0011856 + 0{,}000001565 \,.\, t + 0{,}000000009 \,.\, t^2$
Etere	$\delta = 0{,}0015132 + 0{,}000002359 \,.\, t + 0{,}000000004 \,.\, t^2$
Solfuro di carbonio	$\delta = 0{,}0011398 + 0{,}000001371 \,.\, t + 0{,}000000191 \,.\, t^2$

3.ª La dilatibilità è indipendente dalla natura chimica del liquido che si considera.

A questo riguardo premettiamo che stanno anche pei liquidi le definizioni e i concetti dati più sopra relativamente alle calorie di scaldamento a peso, a volume, di temperatura e di dilatazione ed al calor specifico vero, ed aggiungiamo che detto calor specifico varia molto più rapidamente nei liquidi che nei solidi al variare della temperatura, cosicchè per essi devesi aggiungere alla relazione (32) il termine in t^2.

Le calorie di dilatazione nei liquidi sono in generale minori che nei solidi, e nei liquidi meno coerenti in generale minori che nei più coerenti; in secondo luogo esse hanno stretta relazione con tutte quelle proprietà fisiche dei liquidi le quali sono attinenti alla loro coesione e cioè col coefficiente di compresibilità, di capillarità, colla temperatura d'ebollizione; in terzo luogo le calorie di dilatazione diminuiscono coll'aumentare della temperatura. Insomma possiamo dire che tanto nei solidi quanto nei liquidi tutto ciò che importa una diminuzione di coerenza nei corpi importa altresì una diminuzione nelle rispettive calorie di dilatazione, per il che ci è lecito ancora l'asserire essere la dilatabilità dei corpi indipendente dalla loro natura chimica e funzione invece della loro struttura fisica. Diamo ora una tavola in cui sono registrati i valori delle calorie di dilatazione di alcuni liquidi in relazione coi coefficcienti di compresibilità c', con quelli di capillarità c'', colla densità d, colla temperatura t di ebollizione:

	c_δ	c'	c''	d	t
Mercurio . . .	0,2508	5,89	75,6	13,59	358°,5
Acido solforico .	0,1209	24,0	15,4	1,84	325°,0
Alcool etilico. .	0,0418	82,8	4,97	0,815	78°
Etere etilico . .	0,0247	140,2	3,98	0,739	36°

I coefficienti c' sono espressi in milionesimi del volume primitivo, e sono relativi all'aumento di una atmosfera nella pressione.

37. Dilatazione degli aeriformi. — Dicesi *coefficiente di dilatazione a pressione costante* di un gas l'aumento di volume della sua unità di volume per l'incremento di un grado nella temperatura a partire da un dato punto convenuto di questa (in generale lo zero termometrico convenzionale) allorchè si concede al gas d'espandersi liberamente sotto una costante pressione.

Dicesi invece *coefficiente di dilatazione a volume costante* (o meglio *coefficiente di tensione*) l'aumento di tensione dell'unità di volume del gas per l'incremento di un grado nella temperatura allorchè si impedisce ad esso di dilatarsi mediante pressioni opportunamente crescenti. Se v_0 e v_t sono i volumi che un dato gas presenta rispettivamente alle temperature 0° e t°, il coefficiente di dilatazione a pressione costante sarà dato dalla relazione:

$$\alpha = \frac{v_t - v_0}{v_0\, t} \qquad (37)$$

poichè sappiamo che:

$$v_t = v_0\,(1 + \alpha\, t)$$

ove $(1 + \alpha\, t)$ è il binomio di dilatazione del gas.

Se poi h_0 ed h_t sono le tensioni che un dato gas presenta a volume costante, rispettivamente alle temperature 0° e t°, il coefficiente di dilatazione a volume costante sarà dato dalla relazione:

$$\alpha' = \frac{h_t - h_0}{h_0\, t} \qquad (38)$$

poichè:

$$h_t = h_0\,(1 + \alpha'\, t)$$

ove chiameremo la quantità $(1 + \alpha'\, t)$ binomio di tensione del gas.

Prima di enunciare le leggi relative alla dilatazione degli aeriformi sarà meglio che noi li distinguiamo in due categorie, quella dei gas che seguono la legge di Boyle con molta approssimazione e quella dei gas per cui tale approssimazione è minore. Anzi farà d'uopo che c'intendiamo prima minutamente sul vero significato e sui limiti di detta legge.

38. Per ciò cominciamo ad enunciare la legge di Boyle e cioè che *una data massa di un gas perfettamente secco e mantenuto a temperatura costante presenta volumi inversamente proporzionali alle corrispondenti pressioni.* Detta

legge è un risultato dell'esperienza e vedremo in seguito essere anche verificata (in un caso particolare) rigorosamente dal calcolo; per essa se v e v' sono i volumi che una data massa gazosa assume rispettivamente sotto le pressioni p e p' potremo scrivere che:

$$\frac{p}{p'}=\frac{v'}{v}$$

donde:

$$v\,p=v'\,p' \tag{39}$$

la quale relazione esprime analiticamente la legge di Boyle. Osserviamo che, siccome in una data massa gazosa mantenuta a costante temperatura le densità d, d' sono inversamente proporzionali ai volumi rispettivi, sarà anche:

$$\frac{p}{p'}=\frac{d}{d'}$$

donde:

$$p\,d'=p'\,d$$

altra espressione della legge suddetta.

L'aver noi detto più sopra che questa legge è stata confermata dal calcolo « in un caso particolare » poteva sin d'allora far prevedere che essa non era rigorosa in generale; ma d'altra parte l'esperienza pure conferma questa previsione, per così dire, teorica ed assicura lo studioso che la legge di Boyle è di approssimazione cioè è una *legge limite*. Infatti l'esperienza ha provato:

1.° Tutti i gas si comprimono realmente di più di quanto indica la legge, eccetto dell'idro-

geno; e precisamente quanto più i gas sono di facile liquefazione tanto più in essi le densità crescono con una ragione maggiormente rapida che le pressioni; parimenti la divergenza in tal senso dalla legge diventa sempre maggiore quanto maggiore è la pressione a cui il gas viene sottoposto. È facile il comprendere che realmente il fenomeno debba effettuarsi in tal modo se, dietro i princípi termodinamici, pensiamo che coll' aumentare grado grado la pressione a cui il gas viene sottoposto diminuiamo le distanze molecolari ed allora l'attrazione reciproca delle ultime particelle della materia si rende grado grado più sensibile ed efficace; così essendo nei gas di facile liquefazione le distanze molecolari relativamente minori che in quelli di difficile liquefazione, ne verrà che nei primi la forza aggregatrice sarà più efficace e andrà più rapidamente guadagnando d'intensità (coll'aumentare della pressione) che nei secondi.

Per il che il rapporto:

$$\frac{v\,p}{v'\,p'}$$

che, secondo la legge di Boyle, deve essere rigorosamente uguale all' unità per tutti i gas, sarà invece maggiore e tanto maggiore quanto più grande è la pressione e quanto più il gas che si considera è di facile liquefazione. Possiamo adunque rappresentare analiticamente e realmente la legge di Boyle colla relazione:

$$\frac{v\,p}{v'\,p'} = (1 + \varepsilon) \qquad (40)$$

essendo ε una quantità in generale molto piccola (certamente sempre molto minore dell'unità) la quale tende a zero col diminuire la pressione a cui si sottopone la massa gazosa e col diminuire della coerenza dell'aeriforme che si considera.

L'idrogeno, sebbene diverga esso pure dalla legge di Boyle, si comporta però diversamente di tutti gli altri gas allorquando è sottoposto a pressioni non troppo rilevanti e cioè presenta densità crescenti con ragione meno rapida delle corrispondenti pressioni; allorquando al contrario è sottoposto a fortissime pressioni si comporta analogamente a tutti gli altri gas. Per cui possiamo asserire che la formula (40) è generale e rigorosa per tutti gli aeriformi, eccetto che per l'idrogeno di poco compresso la quantità ε è negativa. La tavola seguente conferma i fatti ora citati. Ivi P e V indicano la pressione ed il volume dello stato iniziale del gas, e V' il volume uguale ad $\frac{1}{2} V$.

Aria		Azoto		Acido carbonico		Idrogeno	
P	$\frac{PV}{P'V'}$	P	$\frac{PV}{P'V'}$	P	$\frac{PV}{P'V'}$	P	$\frac{PV}{P'V'}$
738,72	1,001414	753,46	1,000988	764,03	1,007597	—	—
2112,53	1,002765	4953,92	1,002952	3186,13	1,028698	2211,18	0,998584
4140,82	1,003253	8628,54	1,004768	4879,77	1,045625	5845,18	0,996121
9336,41	1,006366	10981,42	1,006456	9619,97	1,155865	9176,50	0,992933

2.° Col crescere della temperatura, la differenza fra le cifre sperimentali e le cifre date dalla legge di Boyle per la compressibilità dei gas va diminuendo. Riportiamo qui una tavola relativa all'aria ed all'acido carbonico nella quale sono indicati i volumi *V* a cui i due gas sono ridotti, le pressioni *P P'* necessarie per ridurre a quei volumi l'aria e l'acido carbonico alle temperature ivi segnate, ed infine le pressioni *p* qualora i detti gas seguissero matematicamente la legge di Boyle:

	Aria		Acido carbonico		
V	*P*	*P'*	*P*	*P'*	*p*
	a 4°.75	a 100°	a 3°.25	a 100°	
1	100000	10000	100000	10000	1
1/5	497944	49980	482880	49351	5
1/10	991622	99920	992620	97123	10
1/15	1482485	149841	1318695	143393	15
1/20	1971988	199758	1670540	188235	20

Conchiudendo possiamo asserire *essere la legge di Boyle una legge limite alla quale i gas si avvicinano indefinitamente col diminuire della pressione e col crescere della temperatura, cioè quanto*

più essi sono discosti dal punto di loro liquefazione.

39. GAS CHE SEGUONO LA LEGGE DI BOYLE CON MOLTA APPROSSIMAZIONE. — Leggi:

1.° I coefficienti di dilatazione e di tensione di un gas, preso in condizioni da seguire con molta approssimazione la legge di Boyle, si possono ritenere uguali senza sensibile errore.

Infatti consideriamo una massa gazosa la quale a 0° ed alla pressione h_0 presenta il volume v_0 ed indi viene portata, sotto la stessa pressione, alla temperatura t e volume v_t. Sarà:

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t).$$

Ora, se senza mutare menomamente la temperatura, mediante opportuna pressione, riduciamo il volume v_t al volume v_0, quel gas acquisterà una tensione h_t data dalla relazione:

$$\frac{h_t}{h_0} = \frac{v_t}{v_0}$$

(qualora per tal gas ammettiamo vera la legge di Boyle) donde:

$$h_t = h_0 (1 + \alpha t)$$

e quindi per la (38) si ottiene:

$$\alpha = \frac{h_t - h_0}{h_0 t} = \alpha'.$$

Questo risultato è rigorosamente vero nel caso che la legge di Boyle sia una legge matematica pei gas; e però esso sarà molto prossimo al vero

per quei gas i quali seguono con grande approssimazione la legge sopradetta. Così si verifica per l'idrogeno, per l'aria e per l'ossido di carbonio in cui i coefficienti α ad α' hanno i seguenti valori:

	α	α'	Δ
Idrogeno	0,0036613	0,0036678	— 0,00065
Aria.	0,0036706	0,0036645	+ 0,00061
Ossido di carbonio	0,0036688	0,0036667	+ 0,00021

Inoltre fu verificato dall'esperienza che i valori di α ed α' pei vari gas tanto più si accostano all'uguaglianza quanto più alta è la loro temperatura e quanto minore è la pressione a cui si sottopongono, nei quali casi appunto essi seguono con maggiore approssimazione la legge di Boyle.

2.° Il coefficiente di dilatazione di un gas, preso in condizioni da seguire con molta approssimazione la legge di Boyle, si può ritenere senza sensibile errore indipendente dalla temperatura e dalla natura del gas medesimo.

Questa legge limite, che per la prima volta venne erroneamente enunciata per tutti i gas senza alcuna restrizione da Gaylussac, sussiste in quanto sussiste quella di Boyle, e ad essa quindi si avvicinano tanto più i gas quanto più sono lontani dal punto di loro liquefazione.

In conseguenza potremo ritenere, senza sensibile errore, che il coefficiente di dilatazione di un

gas di difficile liquefazione abbia il valore:

$$\alpha = 0{,}003663 = \frac{1}{273}.$$

3.° Le calorie di dilatazione dei gas hanno intima relazione colla loro densità relativa, colla loro dilatabilità e colla loro minore o maggior facilità alla liquefazione; e quindi, pei gas, che seguono la legge di Boyle e di Gaylussac con molta approssimazione, le sopradette calorie di dilatazione si possono ritenere, senza sensibile errore, uguali fra loro. Alfine di illustrare questa 3.ª legge consideriamo dapprima le calorie di scaldamento (a peso) a pressione costante od a volume costante che chiameremo rispettivamente c e c', e le calorie di scaldamento (a volume) a pressione costante o a volume costante che chiameremo rispettivamente c_v, c'_v. Come già si disse pel caso dei solidi e dei liquidi sarà:

$$c_v = c_t + \lambda\, l_m + \lambda\, \alpha\, p. \qquad (41)$$

È chiaro poi che sarà:

$$c'_v = c_t.$$

E siccome, chiamando con d la densità del gas relativamente all'aria e con π il peso dell'unità di volume dell'aria secca a 0° ed alla pressione di una atmosfera, è

$$c_v = c\,\pi\, d$$
$$c'_v = c'\,\pi\, d$$

così avremo:

$$c = \frac{c_t}{\pi d} + \frac{\lambda l_m}{\pi d} + \frac{\lambda \alpha p}{\pi d}$$

$$c' = \frac{c_t}{\pi d}$$

donde:

$$c > c'$$

e precisamente:

$$c = c' + \frac{\lambda l_m}{\pi d} + \frac{\lambda \alpha p}{\pi d}. \qquad (42)$$

Il rapporto $\frac{c}{c'}$ per un dato aeriforme viene chiamato il rapporto dei calori specifici a pressione costante ed a volume costante.

Coll'esperienza diretta non si è potuto determinare che il coefficiente a pressione costante, mentre il secondo risulta da considerazioni teoriche e da alcuni dati sperimentali indiretti. Basta per ciò paragonare il valore della velocità del suono in un gas, dato dalla formula di Newton corretta da Laplace, col valore della velocità reale trovata sperimentalmente. Questo possiamo farlo con molta esattezza per l'aria di cui si conosce il dato sperimentale:

$$v = 332^{m},5$$

alla temperatura di zero gradi.

Ora la velocità di propagazione v del suono in

un gas è data dalla relazione:

$$v = \sqrt{g \cdot \frac{e}{d} \cdot \frac{c}{c'} (1 + \alpha t)}$$

ove g è l'accelerazione di gravità del luogo, e la tensione, d la densità del gas, e t la temperatura a cui esso si trova.

Si ottenne per l'aria (nelle condizioni normali):

$$\frac{c}{c'} = 1,409$$

con molta approssimazione. Infine siccome l'esperienza porge per c il valore:

$$c = 0,2377$$

così:

$$c' = 0,1687.$$

Ora notiamo che la differenza $(c - c')$ per un dato gas corrisponde a quella quantità di calore che si deve sfruttare per allontanare fra loro le particelle del gas e per respingere l'aria atmosferica che vi preme sopra. Nel caso dei gas di difficile liquefazione è trascurabile, rispetto all'altro, il lavoro di disgregamento l_m, attesa la loro piccola coerenza; per il che la differenza $(c - c')$ non rappresenta che il lavoro eseguito per respingere l'atmosfera. Allora potremo scrivere, senza sensibile errore che:

$$c = c' + \frac{\lambda \alpha p}{\pi d} \qquad (43)$$

e nel caso dell'aria essendo:

$\pi d = 1{,}29318$ Kg. per un metro cubo
$p = 10333$ Kg. per un mq. di superficie
$\alpha = 0{,}00366$
$c = 0{,}2377$
$c' = 0{,}1687$

avremo:

$$\lambda = \frac{\pi d(c-c')}{p\alpha} = \frac{1}{431{,}23}$$

e siccome:

$$\lambda = \frac{1}{E}$$

si avrà:

$$E = 431{,}23 \text{ Kg.}$$

È questo il metodo di Mayer per la determinazione dell'equivalente dinamico del calore.

In conseguenza di tale risultato ottenutosi mediante la considerazione dell'aria (oppure anche dietro il valore di E ottenuto coi metodi sperimentali esposti al capitolo primo della prima parte di questo lavoro) si potranno calcolare, mercè la (43) i valori di c' per tutti quei gas pei quali si conosce esattamente il valore di c.

Avremo in generale:

$$c' = c - \frac{\alpha p}{\pi d E}.$$

Ecco una tavola, pei gas di difficile liquefa-

zione, che dà i valori di c, c', $(c - c')$, $\frac{c}{c'}$, (c_v per qualunque temperatura e pressione).

	c	c'	$c - c'$	$\frac{c}{c'}$	c_v
Aria . .	0,2377	0,1687	0,0690	1,41	—
Ossigeno .	0,2175	0,1542	0,0633	1,41	0,2405
Azoto . .	0,2438	0,1729	0,0709	1,41	0,2368
Idrogeno .	3,4090	2,4177	0,9913	1,41	0,2360

Ne risulta che il rapporto dei calori specifici a pressione costante è uguale per tutti i gas di difficile liquefazione, gas che seguono con molta approssimazione la legge di Boyle e quella di Gaylussac, e che per essi si può anche ritenere, senza sensibile errore, il calore specifico di volumi uguali una quantità costante per tutti, indipendente dalla temperatura e dalla pressione a cui il gas è sottoposto.

Ora notiamo, analogamente a quanto abbiam fatto pei solidi e pei liquidi, che le calorie c_δ di dilatazione dei gas sono date dalla relazione:

$$c_\delta = \frac{c_v}{10{,}000\, \alpha}$$

e potendosi ritenere, senza sensibile errore, pei gas che seguono la legge di Boyle, c_v ed α quan-

tità costanti, potremo pure per essi ritener costanti le c_δ come avevamo dichiarato più sopra. Ad esempio abbiamo per l'idrogeno, per l'aria, per l'ossido di carbonio, i seguenti valori di c_δ.

Idrogeno	0,00000832
Aria	0,00000835
Ossido di carbonio .	0,00000843

40. Gas che non seguono la legge di Boyle. — Leggi:

1.° Per ognuno di tali gas i coefficienti di dilatazione e di tensione non possono ritenersi uguali nemmeno con approssimazione, poichè per essi non istà la relazione:

$$\frac{h_t}{h_o} = \frac{v_t}{v_o}$$

scritta al numero 1.° del paragrafo 39.

2.° Così il coefficiente di dilatazione non può ritenersi indipendente dalla natura e dalla temperatura del gas.

3.° Infine differiscono da uno ad altro gas le quantità c_v ed in conseguenza anche le calorie c_δ di dilatazione le quali sono maggiori nei gas in cui la coerenza è maggiore.

La tavola seguente è la comprova delle leggi ora esposte:

	α	α'	c	c'	$c - c'$	$\frac{c}{c'}$	$c a$	$c \delta$
Acido carbonico . .	0,003709	0,003687	0,2169	0,1658	0,0511	1,290	0,3316	0,0000115
Protossido azoto . .	0,003719	0,003676	0,2262	0,1753	0,0509	1,290	0,3454	0,0000116
Acido solforoso . .	0,003903	0,003845	0,1544	0,1255	0,0289	1,234	0,3464	0,0000116
Acido cloridrico. .	—	0,003681	0,1850	0,1302	0,0548	1,419	0,2364	—
Ammoniaca .	—	—	0,5084	0,3919	0,1165	1,297	0,3000	—

CAPITOLO II.

Trasformazioni isotermiche.

41. Nello studio della dilatazione dei solidi si riscontra generalmente il fatto che, dopo aver somministrato al corpo grado grado una certa quantità di calore, il coefficiente di dilatazione, il quale andava uniformemente aumentando colla temperatura, assuma repentinamente valori molto grandi. Ad esempio, il fosforo si dilata uniformemente, colla legge indicata dalla figura 4, sin

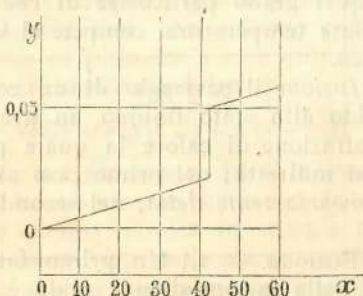



Fig. 4.

verso i 42 gradi, ma a questo punto subisce un repentino accrescimento di volume. Nella figura 4 abbiamo portate lungo la retta orizzontale o x le temperature e lungo la verticale oy le corrispondenti dilatazioni assolute; verso i 42° la linea

rappresentante la legge di dilatazione del fosforo si innalza quasi verticalmente lungo le ordinate dinotando così un aumento repentino e considerevole nella sua dilatazione assoluta. Questi fatti che si verificano nella dilatazione dei corpi accennano certamente ad una variazione peculiare dell'intima loro struttura fisica, del loro stato di aggregazione. Ed in vero questi salti si verificano nei corpi in corrispondenza a quei determinati punti di temperatura in prossimità dei quali essi cominciano a mutare di stato fisico, cioè da solidi a rendersi liquidi; e la ragione di quei salti repentini nella dilatazione sta appunto nel fatto che in generale i solidi nel fondersi diminuiscono notevolmente di coerenza per assumere quel grado particolare di coesione che, ad una data temperatura, compete al loro nuovo stato fisico.

Dicesi *fusione* il passaggio di un corpo dallo stato solido allo stato liquido, in grazie d'una somministrazione di calore la quale può essere diretta od indiretta; nel primo caso abbiamo la *fusione propriamente detta*, nel secondo la *soluzione*.

42. Fusione. — 1.° Un primo fatto che si riscontra nella fusione di un solido è che ogni sostanza si fonde sempre ad una determinata temperatura (che dicesi *temperatura di fusione*) qualora la pressione esterna rimanga costante, temperatura che differisce da sostanza a sostanza e che in generale è tanto maggiore quanto più coerente è il solido pel quale avviene la trasformazione di stato fisico. Valgano ad avvalorare

questa asserzione i dati esposti nella tabella scritta avanti.

2.° In secondo luogo il punto di fusione è indipendente dalla rapidità dello scaldamento a cui si assoggetta il solido.

3.° In terzo luogo fintantochè il solido è in atto di fusione la sua temperatura (quella di fusione) si mantiene costante quantunque continui la somministrazione di calore; siamo quindi nel caso di una trasformazione a temperatura costante espressa analiticamente dalla relazione (16):

$$\Delta(Q) = \lambda \{\Delta(L_m) + \Delta(L_e)\}$$

e siccome supponiamo per ora che la pressione esterna rimanga costante siamo anche nel caso di una trasformazione a pressione costante. Dunque la trasfomazione, che andiamo considerando è isotermica ed isobarica e sarà quindi in generale caratterizzata dalla relazione:

$$\Delta(Q) = \lambda \{\Delta(L_m) + p(v - v_0)\}.$$

Abbiamo nel fenomeno della fusione, per riguardo al lavoro interno, solamente la trasformazione dell'energia termica in energia potenziale e non in forza viva molecolare; questa energia potenziale dovrà integralmente trasformarsi in termica allorquando il liquido ritornerà ad assumere lo stato solido primitivo (alla corrispondente temperatura di fusione) e si verificherà necessariamente che per ogni istante di questa trasformazione inversa la somma dell'energia potenziale e dell'energia termica attuale sarà costante ed identica a quella che fu necessaria per

ridurre completamente allo stato liquido il solido che si considera senza aumentarne la temperatura. Siamo qui in condizioni analoghe a quelle di un grave il quale venne innalzato ad una certa altezza al disopra della superficie terrestre; per tutta la durata del tempo per cui il grave si è innalzato la terra avrà reagito su di esso riducendo parte dell'energia cinetica comunicata al corpo in energia potenziale; analogamente il corpo che si fonde reagisce durante la somministrazione di calore e per esso parte dell'energia termica attuale si riduce allo stato d'energia potenziale; nel caso del grave la distanza che vien presa in considerazione è quella che passa fra esso e la terra, nel caso del solido che si fonde è la distanza intermolecolare; allorquando poi il grave incomincia la sua discesa per ritornare al punto di partenza noi abbiamo che ad ogni istante la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale del grave stesso si mantiene costante.

Risulta dalle considerazioni ora fatte che la sostanza fusa dovrà, nel solidificarsi, cedere al mezzo ambiente la quantità di calore che fu necessario per effettuare la trasformazione isotermica che stiamo considerando.

Diconsi calorie di *fusione a peso* od a *volume* le calorie necessarie per effettuare la completa fluidicazione della unità di peso o di volume di un solido, senza punto aumentarne la temperatura. È chiaro che se F_p sono le calorie di fusione a peso, F_v quelle a volume, d e K la densità relativa a zero ed il coefficiente medio di dilatazione cubica del solido che si fonde, è chiaro

che sarà allora:

$$F_v = F_p \frac{d}{1 + Kt}. \qquad (44)$$

Chiamando poi con l_m il lavoro interno di disgregamento eseguito durante la fusione dell'unità di volume di un solido e relativo ad una variazione di volume δ allora potremo scrivere:

$$F_v = \lambda\, l_m + \lambda\, p\, \delta. \qquad (45)$$

Quanto maggiore sarà la coesione del solido che si considera tanto maggiore sarà evidente il lavoro l_m che il calore dovrà eseguire sulla sua unità di volume; per il che dovranno le F_v essere in generale tanto maggiori quanto maggiore è la coerenza del solido che si riduce allo stato liquido. Ciò risulta pure dalla tavola unita a questo paragrafo. È ovvio il dichiarare che nel lavoro l_m va compresa anche quella parte relativa alla resistenza opposta dalla forza di orientazione molecolare nei corpi aventi struttura cristallina; vale a dire che per tutti i solidi le calorie di fusione sono relative alla somma delle resistenze opposte dalle loro forze molecolari nell'assumere lo stato liquido. Potrebbe accadere per avventura che taluni corpi, poco meno od anche ugualmente coerenti di altri, avessero un valore maggiore di questi ultimi per le calorie di fusione; ma questa apparente anomalia dipenderebbe allora dal fatto che per quei corpi la variazione δ di volume è molto rilevante e maggiore che negli altri.

Segue ora la tavola ove si dinotano con t le temperature di fusione, con F_v le calorie di fusione a volume, con $(1 + \delta t)$ il binomio di dilatazione relativo alla trasformazione di stato fisico, e con δ la variazione già accennata.

	t	F_v	$1 + \delta t$	δ
Argento . .	1000°	208,4	1,0600	—
Zinco . . .	415	193,6	1,0369	—
Bismuto . .	267	122,5	1,0107	—
Cadmio . .	321	113,6	1,0302	—
Stagno . . .	232	102,7	1,0160	—
Piombo . .	326	59,4	1,0290	—
Mercurio . .	— 38°9	40,9	—	—
Jodio . . .	107	56,5	1,049	+ 0,2026
Bromo . . .	— 20	51,7	—	—
Solfo . . .	110	18,6	1,096	+ 0,0500
Fosforo. . .	44	8,7	1,016	+ 0,0352
Acqua . . .	0°	79,24	—	— 0,0909
Cloruro calcico . . .	—	89,0	1,020	+ 0,0961
Fosfato sodico. . . .	—	97,1	1,005	+ 0,0508

4.° Abbiamo ora veduto come le varie azioni molecolari dei solidi, le quali possono considerarsi come tante pressioni interne che ostano alla separazione delle molecole inducono nei solidi stessi la diversità caratteristica del loro punto di fusione; analogamente le pressioni esterne debbono indurre delle variazioni nel punto di fusione; anzi fu dimostrato col calcolo (e confermato dall'esperienza) che un aumento di pressione innalza la temperatura di fusione, per quelle sostanze che si dilatano passando allo stato liquido e la abbassa per quelle che si contraggono.

Infatti il calcolo superiore dimostra che fra le calorie F_p, la pressione p esterna, la temperatura t di fusione, la funzione $\varphi_1(t)$ considerata al paragrafo 25 e la differenza w tra il volume specifico del corpo allo stato solido e quello allo stato liquido, sussiste la relazione:

$$\frac{F_p}{\varphi_1(t)} = \lambda\, w\, \frac{\Delta(p)}{\Delta(t)}. \tag{46}$$

Ora dovendosi somministrare calore ad un solido per fonderlo sarà la quantità F_p sempre positiva e quindi anche $\frac{F_p}{\varphi_1(t)}$; per il che i due fattori w e $\frac{\Delta(p)}{\Delta(t)}$ dovranno essere dello stesso segno. Quindi se il solido nel fondersi cresce di volume w è positivo e $\Delta(p)$, $\Delta(t)$ dovranno allora essere dello stesso segno, cioè ad un aumento di pressione dovrà corrispondere un aumento nella temperatura di fusione; se al contrario il solido nel

fondersi diminuisce di volume w è negativo e $\Delta(p)$, $\Delta(t)$ dovranno allora risultare di segno contrario, cioè ad un aumento di pressione dovrà corrispondere una diminuzione nella temperatura di fusione.

43. Soluzione. — Un passaggio dallo stato d'aggregazione solido allo stato liquido è pure la soluzione di un solido in opportuno solvente, operazione che ben si potrebbe chiamare *fusione indiretta* e che è più complicata di quest'ultima.

1.° In tesi generale, nell'atto della fusione indiretta, dovrà verificarsi un abbassamento di temperatura nel liquido solvente poichè il solido deve richiedere una certa quantità di calore affinchè avvenga la disgregazione delle sue parti, affinchè esso possa diffondersi nel liquido e sia compensata dinamicamente la variazione di volume della miscela; ora questa quantità di calore il solido non potrà torla che al mezzo ambiente cioè al liquido solvente il quale dovrà quindi abbassarsi di temperatura. Nella fusione che ora consideriamo la fonte di calore è dunque l'energia termica del solvente. Molti solidi però sono atti a reagire chimicamente col liquido nel qual caso quest'ultimo tenderà da una parte a raffreddarsi per la trasformazione della propria energia termica attuale in energia potenziale del solido che si discioglie e dall'altra a riscaldarsi per la trasformazione dell'energia chimica in energia termica pure attuale. Quindi in realtà e nei casi particolari, la temperatura si abbasserà o si innalzerà nel solvente secondochè il calore risul-

tante dalla trasformazione dell'energia chimica sarà minore o maggiore di quello che si trasforma in energia potenziale di coesione. In ogni caso però il calore assorbito sarà equivalente alla somma delle *calorie di soluzione e di diluizione*, intendendosi per calorie di soluzione quantità analoghe a quelle di fusione, e per calorie di diluizione quelle necessarie a diffondere il solido nel liquido solvente.

2.° La quantità di calore che viene trasformata in energia potenziale di coesione dipende dalle proporzioni fra solido e solvente, aumentando coll'aumentare di quest'ultimo.

3.° La soluzione ha luogo a qualunque temperatura; però al crescere della temperatura si rende in generale necessaria maggior quantità di solido per saturare il liquido solvente.

44. Allorquando il calore che grado grado si va somministrando ad un solido ha effettuato completamente il lavoro di disgregamento delle sue particelle sino a ridurlo allo stato di liquido, allora, se la sorgente termica continua la propria azione il liquido cresce di temperatura e il calore vi compie ancora i tre lavori (due interni ed il terzo esterno) a cui abbiamo già più volte accennato; però dopo alcun tempo la temperatura così accresciuta ritorna a divenire costante accennando al fatto di una seconda trasformazione di stato fisico che il corpo subisce. Siamo qui pervenuti al fenomeno della *vaporizzazione* al cui meccanismo ed alle cui leggi accenneremo rapidamente; tal fenomeno lo distingueremo in vaporizzazione propriamente detta che corrisponde al

concetto espresso dalla parola *ebollizione* ed in *evaporazione*.

45. Vaporizzazione. — 1.° Il primo fatto che si riscontra nella vaporizzazione di un liquido è che ogni sostanza bolle sempre ad una determinata temperatura (che dicesi *temperatura di ebollizione*) qualora la pressione esterna rimanga costante e sia pure costante la quantità d'aria o d'altri gaz annidata nei pori della sostanza stessa; questa temperatura però differisce da liquido a liquido ed in generale è tanto più elevata quanto più coerente è il liquido pel quale avviene la trasformazione di stato fisico. È assai importante la condizione relativa alla quantità di gas annidata nei pori del liquido poichè l'esperienza ha dimostrato che affinchè una bolla di vapore si formi in un punto di una massa liquida è necessaria la presenza di un gaz nel suo interno e che la vaporizzazione è assai agevolata dal numero delle bolle gazose che si possono formare allorquando si va somministrando calore a detta massa; cosicchè si può considerare il fenomeno della ebollizione come una evaporazione effettuata alla superficie delle bollicine gazose che si trovano in seno del liquido e vanno gradatamente espandendosi per aumentata temperatura. È evidente poi che il calore somministrato deve indurre nelle molecole del liquido, aventi data massa, quella tale velocità termica per cui la forza viva risultante permetta alle molecole stesse di staccarsi dal sistema a cui appartengono e vincere la pressione esterna; e siccome da liquido a liquido varia la massa molecolare così deve variare

la velocità termica per cui succede la vaporizzazione ossia deve variare da liquido a liquido la corrispondente temperatura di ebollizione.

2.° Ogni liquido entra in ebollizione allorquando la sua forza evaporante, misurata dalla tensione del vapore prodotto, uguaglia la pressione esterna esercitantesi sul liquido stesso.

3.° La temperatura di ebollizione di un liquido è una funzione della pressione esterna cui esso è sottoposto e precisamente cresce al crescere di quest'ultima. Ciò è dimostrato dal calcolo e confermato dall'esperienza. Infatti la formula (46) viene ricavata pel caso di una trasformazione qualunque di stato d'aggregazione; chiamando con V_p le calorie di vaporizzazione a peso avremo allora:

$$\frac{\Delta(p)}{\Delta(t)} = \frac{V_p}{\varphi_1(t) \,.\, \lambda \,.\, w} \,. \qquad (47)$$

Ora se il volume specifico del vapore è maggiore di quello del liquido sarà la quantità w positiva, ed essendo pur positive le $V_p, \varphi_1(t), \lambda$ dovranno essere $\Delta(p)$ e $\Delta(t)$ dello stesso segno; cioè ad un aumento nella pressione deve necessariamente corrispondere un aumento nella temperatura di ebollizione.

4.° Quale conseguenza immediata della legge antecedente possiamo ritenere che la tensione del vapore che va svolgendosi da una massa liquida è pur funzione della temperatura e precisamente cresce al crescere di quest'ultima. Infatti sappiamo che ad un aumento di temperatura corrisponde un aumento di pressione esterna, e sap-

piamo pure che, affinchè il liquido possa entrare in ebollizione, la tensione del suo vapore deve uguagliare la pressione esterna; dunque ad un aumento di temperatura deve corrispondere necessariamente (oltre all' aumento di pressione esterna) un aumento nella tensione del vapore che si svolge dal liquido.

5.° Fintantochè il liquido è in atto di vaporizzazione la sua temperatura (quella di ebollizione) si mantiene costante quantunque continui la somministrazione di calore e siccome supponiamo che la pressione esterna rimanga ora costante così siamo nel caso analogo a quello già considerato della fusione, cioè al caso di una trasformazione isotermica ed isobarica, e potremmo ripetere qui, relativamente al fenomeno che stiamo considerando, le medesime considerazioni fatte al numero 3.° del paragrafo 42.

Diconsi *calorie di vaporizzazione a peso od a volume* le calorie necessarie per effettuare la completa trasformazione in vapore della unità di peso o di volume di un liquido, senza punto aumentarne la temperatura. Se V_p sono le calorie di vaporizzazione a peso, V_v quelle a volume, d la densità relativa a zero e δ il coefficiente medio di dilatazione reale del liquido che vaporizza, e t la temperatura di ebollizione, sarà allora:

$$V_v = \frac{d}{1 + \delta t} \cdot V_p$$

ed analogamente alla formula (45):

$$V_v = \lambda \, l_m + \lambda p w \tag{48}$$

per cui quanto maggiore sarà la coesione del liquido che si considera (ed anche in alcuni casi quanto più grande sarà la differenza w tra il volume specifico del corpo allo stato liquido e quello allo stato aeriforme) tanto maggiore dovrà riuscire il valore di V_v. Il che è confermato dalla tavola seguente:

	t	V_v
Mercurio	350°,0	988,7
Acqua	100,0	514,1
Alcool metilico . . .	60,0	200,5
Alcool etilico	78,4	156,5
Acido solforoso . . .	— 8,0	138,0
Solfuro di carbonio .	46,3	103,9
Alcool amilico . . .	132,0	88,9
Etere acetico	74,0	86,6
Cloroformio	60,3	86,2
Etere etilico	35,5	63,7
Terebenteno	156,0	58,8

46. Evaporazione. — Oltre al fenomeno della vaporizzazione che si effettua per somministrazione diretta di calore si verifica in natura il fenomeno della evaporazione che (quasi si potrebbe dire) sta alla vaporizzazione come la so-

luzione sta alla fusione propriamente detta. Possiamo ritenere che ogni liquido nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione emetta continuamente dalla sua superficie libera molecole molto disgregate e dotate di forza tensiva che diconsi *vapori*. Egli è chiaro che le molecole appartenenti alla superficie libera di una massa liquida si trovano in condizioni d'equilibrio dinamico molto diverse che quelle appartenenti agli strati orizzontali nell'interno della massa, e precisamente nelle molecole alla superficie la tensione, dovuta alla particolare forza viva corrispondente al loro stato termico, non riesce equilibrata come nell'interno ove le forze di coesione, di gravità e sovente anche quelle di viscosità oppongono resistenza ai *moti tensivi* delle molecole stesse. In conseguenza di ciò potranno le molecole appartenenti alla superficie libera di un liquido svincolarsi dal sistema, e lo potranno con maggiore o minore intensità in corrispondenza colla maggiore o minor forza viva molecolare propria dello stato termico particolare in cui il liquido si trova nell'atto della evaporazione. Ora ogni sistema liquido rappresenta una certa quantità d'energia termica potenziale e d'energia termica cinetica, differente da sistema a sistema; quindi, anche a parità di ogni altra circostanza, la forza viva delle molecole della superficie libera essendo diversa da sistema a sistema i loro moti tensivi saranno diversi e in conseguenza avverrà con differente intensità nei vari liquidi il fenomeno della evaporazione; precisamente i diversi liquidi presentano una eva-

porazione proporzionale alle tensioni massime dei loro vapori sotto una stessa temperatura e che in generale è tanto maggiore quanto più bassa è la loro temperatura di ebollizione; in altri termini il fenomeno della evaporazione si effettua, nei vari liquidi e a parità d'ogni altra circostanza, con tanto maggiore intensità quanto minore è in generale la loro coerenza. Siccome poi il fatto della evaporazione è, per così dire, la estrinsecazione dei moti termici tensivi delle molecole di un liquido e siccome d'altra parte questi moti sussistono sempre in esse (sebbene con diversa intensità) qualunque siano le loro condizioni termiche, così tal fatto dovrà verificarsi a qualunque temperatura; e quest'ultima influirà solamente sulla maggiore o minor intensità del fenomeno.

Ecco quindi una prima analogia colla fusione; una seconda è il fatto del raffreddamento che subisce un liquido allorquando evapora, conseguenza del lavoro dinamico che le molecole della superficie libera devono eseguire per svincolarsi dalla massa alla quale appartengono e per superare la pressione esteriore, lavoro dinamico che non può essere fatto a spese che dell'energia termica del liquido ambiente.

La seguente formula empirica trovata da Dalton esprime tutte le leggi della evaporazione di un liquido. Se si indica con p il peso di liquido che evapora in un minuto, con s la sua superficie libera, con F la tensione massima e con f la tensione effettiva del vapore, con h la pressione atmosferica, si può scrivere la re-

lazione:

$$p = K.(F - f)\frac{700}{h} \tag{49}$$

ove K è una costante propria di ciascun liquido. Questa relazione esprime che la velocità dell'evaporazione è direttamente proporzionale alla superficie evaporante, alla differenza fra la tensione massima e la effettiva del vapore, alla temperatura del liquido (poichè col crescere di quest'ultimo cresce la F) ed inversamente proporzionale alla pressione atmosferica. È facile il dare una ragione scientifica e d'indole dinamica delle leggi ora enunciate; infatti quanto maggiore è la superficie libera evaporante tanto maggiore è il numero delle molecole che, dotate di forza tensiva, possono svincolarsi dal sistema liquido a cui appartengono; in secondo luogo crescendo la temperatura del liquido cresce corrispondentemente l'intensità dei moti termici tensivi delle singole molecole; in terzo luogo è chiaro che le particelle di vapore, abbandonando il sistema primitivo, devono eseguire un lavoro per superare la resistenza del mezzo ambiente e questa resistenza opposta si renderà evidentemente tanto minore quanto minore sarà la pressione del mezzo stesso. Noi dobbiamo pensare che avviene del fenomeno dell' evaporazione quello che si verifica allorquando lungo un piano si inducono al movimento delle palle elastiche, ad esempio delle palle da bigliardo. Se il piano è libero d'ogni altro corpo le palle che vi si fanno scorrere con-

tinuano per alcun tempo il moto che loro si è impresso e solamente soffrono le resistenze d'attrito, ma se su quel piano stanno disposte numerose altre palle allora le prime che si inducono al moto urtando per avventura contro di queste rimbalzeranno tendendo così a ritornare al punto di partenza. Analogamente buon numero delle molecole di vapore, abbandonato il sistema liquido, urtate da quelle del gas sovrastante, vengono rimbalzate verso la superficie evaporante ed in virtù della velocità acquistata nel rimbalzo possono rientrare in sistema colla massa liquida dalla quale prima si erano svincolate. Ora se la pressione del mezzo aeriforme sovrastante diminuisce, cioè se tal mezzo viene a rarefarsi, allora diminuirà corrispondentemente il numero delle molecole rimbalzate; se la pressione aumenta aumenterà pur il numero di quest'ultime, e quando l'evaporazione del liquido (posto in uno spazio limitato) sembrasse anche completamente cessata noi dovremmo pensare che in tal caso allora tante sono le molecole di vapore, diffuse in quello spazio, che urtando contro la superficie evaporante si riconvertono in liquido, quante son quelle che svincolandosi dal liquido vengono lanciate nel mezzo sovrastante ad esso; ciò dovremmo pensare poichè non possiamo ammettere che un liquido cessi dall'emettere vapori dalla sua superficie a cagione del contatto col vapore sovrastante dal momento che il fenomeno della evaporazione succede per cagione intrinseca, per condizione particolare dinamica della superficie

stessa; e d'altra parte dal momento che allorquando l'evaporazione sembra completamente cessata si arresta il raffreddamento del liquido bisogna ammettere il fatto delle molecole di vapore che si riconvertono in liquido, cioè bisogna ammettere (in questo caso d'equilibrio dinamico fra la forza evaporante del liquido e la tensione del vapore sovrastante) un equabile e continuo ricambio di parti fra il liquido ed il vapore, affinchè le calorie perdute dal primo per lo svincolo delle molecole che si trasformano in vapore siano esattamente compensate dalle calorie che altrettante molecole di vapore vi cedono nel ridursi allo stato liquido.

CAPITOLO III.

Gli stati d'aggregazione della materia.

47. Al paragrafo 28 abbiamo dato una definizione, per così dire, empirica dei vari stati di aggregazione della materia riserbandoci a darne, a tempo più opportuno, una definizione scientifica e rigorosa desunta dalle particolari condizioni dinamiche in cui si trovano le molecole dei corpi in questi diversi stati fisici; nel capitolo precedente abbiamo poi enunciate le leggi relative alla trasformazione reciproca della materia da uno ad altro stato. Ora ci sembra appunto pervenuto il momento opportuno per dichiarare in quali con-

dizioni dinamiche debba trovarsi un corpo per assumere uno stato fisico determinato, e per rintracciare quali siano le proprietà fondamentali che caratterizzano lo stato medesimo.

Cominciamo intanto dall'osservare che ogni corpo rappresenta una certa quantità d'energia cinetica e d'energia potenziale, per cui possiamo fin d'ora prevedere che il diverso stato d'aggregazione di un corpo non dipenderà in ultima analisi che dalla somma dell'energia cinetica e potenziale propria del corpo al momento che lo si considera; e ricordiamo inoltre quanto si è detto al paragrafo 10 cioè che tutte le parti della materia sono soggette a due specie di azioni mutue, l'una attrattiva (*gravitazione molecolare*) tendente a produrre una diminuzione negli spazi intermolecolari, l'altra repulsiva (*tensione molecolare*) tendente a produrre un aumento, dipendente dal moto delle particelle, e con intensità che rapidamente decresce coll'aumentare delle distanze. In corrispondenza alla prima di queste azioni il corpo possiede l'energia potenziale propria dello stato fisico in cui esso si trova, in corrispondenza all'altra possiede l'energia cinetica; variando in un corpo lo stato fisico sappiamo che variano le distanze intermolecolari e precisamente aumentano passando il corpo dallo stato solido al liquido, e dal liquido all'aeriforme dimodochè in questa trasformazione aumenta l'energia potenziale di quel corpo; aumenta poi in pari tempo anche l'energia cinetica delle molecole poichè sappiamo che bisogna grado grado innalzare la temperatura di un solido per ridurlo

allo stato liquido ed allo stato gazoso. L'aumento nell'energia potenziale è rappresentato dalle calorie λl_m che entrano a far parte delle calorie di fusione a volume, di quelle di vaporizzazione, e di quelle di scaldamento necessarie a portare il corpo ai rispettivi punti di fusione e di ebollizione; l'aumento dell'energia cinetica è rappresentato delle calorie di temperatura c_t che entrano a far parte delle calorie sopra dette di scaldamento a volume.

48. Relativamente allo stato solido osserviamo che per mutare la forma di un corpo solido, tenendone costante il volume, è necessario uno sforzo sensibile, il che accenna all'esistenza di una forza di orientazione, oltre a quella di attrazione, fra le molecole del solido stesso; la risultante di queste forze è tale che le molecole, le quali si trovano l'una nella sfera d'azione dell'altra, sono obbligate a conservare una data posizione rispetto alle altre; per il che, se per effetto di forze esterne (che non portano però le molecole fuori della loro sfera d'azione) si spostano da quella posizione allora esse tendono a ritornarvi compiendo una serie di oscillazioni intorno alla loro posizione d'equilibrio. Il loro moto vibratorio termico è limitato, è ristretto cioè a semplice oscillazione senza traslazione in orbita sviluppata, per cui la massa di un solido non può essere rimescolata.

Relativamente allo stato liquido osserviamo invece che si può variare comunque la forma di un liquido senza sforzo sensibile, purchè rimangano costanti le distanze intermolecolari; è necessario

perciò che le forze esercitantesi fra due molecole liquide siano indipendenti dalla posizione di queste e solo dipendano dalla distanza dei loro centri di gravità; per tale effetto è sufficiente che le molecole siano animate da un movimento continuo di rotazione intorno al loro centro di gravità. Possiamo adunque ammettere, per ispiegare la costituzione dei liquidi, che essi siano fermati da molecole aventi moto di rotazione continuo intorno ai rispettivi centri di gravità; il passaggio dallo stato solido al liquido consisterà, dietro tale supposizione, nell'aumento del moto oscillatorio delle molecole intorno ai loro centri di gravità e nella trasformazione di questo, per graduale incremento, in moto rotatorio continuo; inoltre dobbiamo ammettere che in tale passaggio, oltre al moto oscillatorio, venga aumentata la velocità di traslazione molecolare dal momento che due parti di una massa liquida si possono separare con piccolissimo sforzo. Per dare poi una ragione del fatto che le molecole liquide hanno grande mobilità e cedono assai facilmente alle forze esterne prementi dobbiamo supporre che gli assi della rotazione sopra accennata siano diretti per tutti i versi possibili, non siano permanenti ma istantanei, poichè in tal caso è chiaro che anche una figura poliedrica potrà rappresentare l'azione di una sferica mobile uniformemente in tutti i sensi. Pel lettore che non avesse mai sentito, per avventura, a parlare di *assi permanenti* od *istantanei* di rotazione, notiamo qui che in generale un corpo ruotante esercita delle pressioni sul proprio asse; se però le forze cen-

trifughe dei vari punti si fanno equilibrio a due a due allora l'asse non risentendone azione alcuna, conserva la propria direzione e dicesi in tal caso *permanente;* esso passa sempre pei medesimi punti fisici, mentre può darsi ch'esso vada cambiando alle volte da una serie di punti all'altro ed allora dicesi *istantaneo.* Ritornando ora alle nostre considerazioni intorno allo stato liquido possiamo adunque ammettere che ogni molecola è ristretta alla cerchia delle vicine, che esse oscillano in curve chiuse con asse instabile di rotazione (curve limitate entro la cerchia sopradetta), a tale distanza che le azioni mutue d'attrazione molecolare si equilibrino colle tensive di cui le molecole sono in pari tempo dotate.

49. Non è a credersi che i limiti degli stati fisici siano nettamente definiti: ciò vedremo meglio trattando dei gas, ma intanto osserviamo che si passa dallo stato solido allo stato liquido per gradi insensibili; ad esempio la pece, la ceralacca, i balsami, la cera, il miele, la trementina, la glicerina, gli oli grassi, l'acido solforico presentano il grado intermedio fra lo stato solido ed il liquido; insomma si passa dal primo al secondo per gradazioni insensibili, attraverso ai solidi molli ed ai liquidi viscosi. Non possiamo poi nemmeno asserire che un corpo in un dato stato sia sempre identico a sè stesso per rispetto alle condizioni dinamiche delle sue molecole, poichè, pur nello stesso stato, potrà avere diversa temperatura, quindi moto diverso e forza viva molecolare diversa; con traslato non rigoroso, ma

forse non inesatto, potremmo quasi dire che un corpo presenta una infinità di stati isomerici e che per esempio l'acqua a 100° è il corpo isomero dell'acqua a 0°.

Si scorge di qui la difficoltà di definire nettamente la condizione dinamica dello stato di un corpo, specialmente pei solidi e liquidi, pei quali stati appunto i fisici hanno sempre tentato invano di trovare l'equazione caratteristica e fondamentale, quella che in generale abbiamo visto al paragrafo 19 essere indicata dalla:

$$\varphi(p, t, v) = 0$$

ma che necessariamente deve essere diversa da stato a stato perchè condizionata dalle azioni che si esercitano tra le molecole e dalla natura dei moti termici di queste. Solo possiamo dire, riguardo ai solidi e ai liquidi, che la v deve essere una funzione tale di t e p:

$$v = \psi(t, p)$$

che aumentando la t o diminuendo la p essa subisca degli incrementi ma non proporzionali nè agli aumenti di t nè alle diminuzioni di p. La ragione poi del non potersi esprimere lo stato solido e liquido con una equazione valevole rigorosamente entro il limite di ciascuno di questi sta nel fatto che le molecole di un solido e di un liquido essendo molto vicine basta una piccola diminuzione di volume per alterare sensibilmente le leggi della attrazione e ripulsione molecolare. La φ vige invece in quanto vige una legge unica e costante d'attrazione molecolare; a

tutto rigore quindi dovrebbero sussistere per lo stato solido e liquido tante equazioni quante sono le condizioni dinamiche del corpo; una equazione unica per ciascuno di questi stati, se anche si trovasse, esprimerebbe sempre una legge appena appena di approssimazione. Invece lo stabilire tale equazione pei gas sarà cosa meno difficile poichè in essi le molecole sono assai lontane, anzi pei gas perfetti l'equazione sarà rigorosa nel vero senso della parola.

50. Abbiamo veduto come i moti molecolari di un solido siano obbligati ad una cerchia molto ristretta in modo anche da non potersi le molecole discostare da certi punti determinati, come nei liquidi questa cerchia sia meno limitata e i moti quindi più liberi; ora vedremo che questa libertà di movimento è ancora maggiore nelle molecole dei gas. Si ammettono i gas formati da molecole interamente separate le une dalle altre e dotate di movimento di traslazione, rettilinea ed uniforme finchè non lo ostacolino o l'incontro di un'altra molecola o quella delle pareti solide del recipiente entro cui il gas è contenuto; per ragioni analoghe a quelle accennate pei liquidi si ammette nelle molecole dei gas, oltre al moto progressivo di traslazione, anche quello di rotazione. Se esse fossero libere si allontanerebbero le une dalle altre indefinitamente, ma essendo il gas ristretto in un recipiente chiuso si urtano l'una coll'altra ed urtano le pareti del recipiente stesso; se ad esempio due molecole gazose uguali, dotate di due movimenti in direzione contraria e coi centri di gravità sulla me-

desima retta, si incontrano, esse si urtano, si respingono ritornando poi a muoversi in senso opposto al primitivo ciascuna con la velocità che aveva l'altra; se invece le due molecole si muovono coi centri di gravità posti su rette diverse ed in tale movimento avvicinandosi l'una all'altra si rendono sensibili le forze mutue d'attrazione allora si inflettono le loro trajettorie rettilinee le quali vengono così trasformate per brevissimo intervallo in curvilinee, dopo di che le due molecole si allontanano di nuovo l'una dall'altra secondo una linea retta. Ne consegue che il cammino percorso dalla molecola di un gas si può ammettere come formato da tante traiettorie rettilinee riunite da una piccolissima traiettoria curvilinea e percorsa con moto vario. Notiamo però che un dato volume di gas contiene un numero grandissimo di molecole e che quindi in primo luogo se una molecola, entrando nella sfera d'azione di un'altra, muta la direzione del proprio movimento tosto ve ne sarà un'altra la quale seguirà quello stesso cammino che la prima avrebbe continuato se il suo moto non fosse stato modificato dalla attrazione molecolare; in secondo luogo, se, in queste trasformazioni della direzione dei vari moti molecolari, la velocità del moto progressivo risulta accresciuta in una molecola essa risulterà diminuita in un'altra; in terzo luogo una molecola, dopo l'urto contro le pareti del recipiente entro cui il gas è contenuto, non potrà a tutto rigore rimbalzare secondo la legge dell'urto dei corpi elastici poichè la parete anche più liscia per un corpo ela-

stico di dimensioni finite è certamente molto scabra ed irregolare per un sistema di dimensioni infinitesime quale è la molecola, ma osserviamo che stante il numero grandissimo di molecole contenute in un dato volume di gas, saranno moltissime le molecole che in un tempo anche infinitesimo urteranno in un punto della parete e che quindi se anche una molecola non è riflessa secondo la legge dell'urto dei corpi elastici ve ne sarà tosto un'altra che quasi nel medesimo tempo verrà riflessa nella direzione che la prima avrebbe assunto qualora la legge sopradetta si fosse rigorosamente verificata. In conseguenza, ammettendo che il numero delle molecole contenute in un volume piccolissimo di gas sia assai grande, attribuendo ad una molecola ciò che spetta ad un'altra, e considerando il complesso del fatto, possiamo supporre che il movimento di traslazione di ciascuna molecola, fra due collisioni contro le pareti opposte del recipiente, sia rettilineo ed uniforme ed il rimbalzo dalle pareti sia fatto colle leggi della riflessione dei corpi elastici. È chiaro inoltre che le singole molecole di una massa gazosa devono avere velocità differenti; tuttavia noi possiamo supporre sempre che la velocità sia uguale per tutte in modo sempre però che la somma delle loro forze viva si mantenga la stessa qualora la massa gazosa non iscambia energia coll'ambiente.

Secondo tale teoria la pressione esercitata da un gas contro le pareti del recipiente è dovuta agli urti delle molecole contro le stesse pareti, urti che essendo assai numerosi e in piccolissimo

tempo succedendosi ad intervalli brevissimi producono l'effetto di una pressione continua.

51. Veniamo ora a stabilire tutte le proprietà fondamentali che caratterizzano lo stato gazoso propriamente detto o perfetto, in cui le molecole sono così lontane l'una dall'altra che la loro attrazione scambievole è insensibile.

Legge di Boyle. — Nel capitolo primo di questa prima parte abbiamo già enunciata la legge di Boyle e ne abbiamo assegnati i limiti; ora la dimostreremo col calcolo basandoci sopra i fatti stabiliti circa la costituzione molecolare dei gas il che riuscirà certamente di valido appoggio alla teoria dinamica ora esposta, quindi ne dedurremo dei corollari assai importanti. A tal uopo supponiamo che una massa M di un gas sia contenuta entro un recipiente cubico di lato h e volume V nello stato d'equilibrio; le sue molecole, in numero di n, abbiano ciascuna la massa m e corrispettivamente la velocità:

$$v_1\ v_2\ v_3 \ldots v_n.$$

Siano rispettivamente:

$$\begin{array}{ccc} u_1 & w_1 & z_1 \\ u_2 & w_2 & z_2 \\ u_3 & w_3 & z_3 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ u_n & w_n & z_n \end{array}$$

le velocità componenti delle v risolute perpendicolarmente alle tre faccie concorrenti del cubo.

Prendendo ora a considerare una prima mole-

cola, questa (movendosi di moto rettilineo ed uniforme per quanto abbiam detto sopra) per passare da una faccia ad altra opposta del cubo e per ritornare al punto di partenza impiegherà il tempo:

$$t = \frac{2\,h}{u_1}.$$

Quindi in un secondo quella faccia verrà ad essere soggetta ad un numero di urti rappresentato da:

$$N = \frac{1}{t}$$

e siccome la quantità di moto che essa riceve in ogni urto è data da:

$$Q = 2\,m\,u_1$$

così la quantità di moto acquistata in un secondo sarà:

$$\frac{1}{t}\,Q = \frac{u_1}{2\,h}\,2\,m\,u_1 = \frac{m\,u_1^2}{h}.$$

Dietro analogo ragionamento potremo concludere che la quantità di moto ricevuta da quella faccia in un secondo di tempo da tutte le molecole sarà:

$$\frac{m}{h}\left(u_1^2 + u_2^2 + \ldots u_n^2\right).$$

Chiamando poi con P l'intensità, per ciascun

metro quadrato, della forza necessaria a tener fissa la faccia del cubo qualora essa fosse mobile, potremo scrivere che:

$$P h^2 = \frac{m}{h}\left(u_1{}^2 + u_2{}^2 + \ldots u_n{}^2\right).$$

Così pure, siccome abbiamo supposta la massa gazosa in equilibrio (e siccome per l'equilibrio la somma delle quantità di moto risolute in qualunque direzione deve essere uguale) così scriveremo anche:

$$P h^2 = \frac{m}{h}\left(w_1{}^2 + w_2{}^2 + \ldots w_n{}^2\right)$$

$$P h^2 = \frac{m}{h}\left(z_1{}^2 + z_2{}^2 + \ldots z_n{}^2\right).$$

Sommando e ricordando che:

$$u_1{}^2 + w_1{}^2 + z_1{}^2 = v_1{}^2$$

si otterrà:

$$3\,P = \frac{m}{h^3}\left(v_1{}^2 + v_2{}^2 + \ldots v_n{}^2\right).$$

Ma:

$$h^3 = V$$

e chiamando in generale con v il valor medio delle velocità molecolari:

$$n\,v^2 = \left(v_1{}^2 + v_2{}^2 + \ldots v_n{}^2\right)$$

e siccome:

$$n\,m = M$$

si otterrà finalmente:

$$\frac{3}{2} P V = \frac{M v^2}{2}. \qquad (50)$$

Ma se in una data massa gazosa rimane costante la temperatura, se cioè non vi è scambio d'energia coll'esterno, allora la forza viva media molecolare rimane costante (come avremo luogo di dimostrare fra non molto); quindi la (49) corrisponde alla:

$$p\,v = \text{costante}$$

già trovata al capitolo primo e che esprime analiticamente la legge di Boyle.

Corollario primo.

Abbiansi in due vasi aventi l'unità di volume racchiuse due masse M ed M' di due gas differenti le quali rispettivamente abbiano le velocità molecolari medie v, v_1 ed esercitino le pressioni P e P'. Allora:

$$\frac{3}{2} P = \frac{M v^2}{2} \qquad \frac{3}{2} P' = \frac{M' v_1^2}{2}.$$

Se i due gas non esercitano fra loro azione chimica e se entrambi si riuniscono in uno dei due vasi senza scambio d'energia coll'esterno potremo scrivere che:

$$\frac{3}{2} T = \frac{M v^2}{2} + \frac{M' v_1^2}{2}$$

ove T è la pressione risultante del miscuglio, donde:

$$T = P + P' \tag{51}$$

la quale relazione esprime che *un miscuglio di vari gas, non aventi affinità chimica fra loro, spiega una tensione uguale alla somma delle tensioni che i singoli gas spiegherebbero qualora da soli occupassero il volume occupato dal miscuglio.*

Tanto questa legge, come quella di Boyle, furono verificate coll'esperienza.

Corollario secondo.

Dalla formula (50) si ricava:

$$v = \sqrt{\frac{3PV}{M}}.$$

Ora supponendo di considerare il gas ristretto in un metro cubo e chiamando con p il peso assoluto di un metro cubo di un dato gas e con g il valore della accelerazione di gravità, allora per:

$$V = 1$$

ed

$$M = \frac{p}{g}$$

sarà:

$$v = \sqrt{\frac{3\,P\,g}{p}} \qquad (52)$$

e chiamando con d la densità relativa del gas riferita a quella dell'aria e con π il peso assoluto dell'unità di volume di questa nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, siccome:

$$p = \pi\, d$$

avremo infine:

$$v = \sqrt{\frac{3\,P\,g}{\pi\, d}}.$$

Se consideriamo il gas nelle condizioni normali di temperatura e pressione ed a 45° di latitudine, allora:

$\pi =$ chilog. 1,2927
$g =$ metri 9,806
$P =$ chilog. 10332,9 sull'area di un mq.

Otterremo:

$$v = \text{metri } 484{,}9 \sqrt{\frac{1}{d}}. \qquad (53)$$

La (52) esprime che *la velocità molecolare di un gas* (velocità corrispondente alla forza viva molecolare media) *è indipendente dalla pressione* poichè il rapporto $\frac{P}{p}$ è costante per la legge di Boyle.

La (53) esprime che *la velocità molecolare dei*

gas che (ad una stessa temperatnra spiegano uguali tensioni ed esercitano uguali pressioni) sono inversamente proporzionali alle radici quadrate delle loro densità relative. Il che è confermato coll'esperienza dai fenomeni di diffusività dei gas riguardo a cui si trovò che i poteri di diffusione dei vari gas sono pure inversamente proporzionali alle radici quadrate delle loro rispettive densità e che quando un gas esce da un recipiente verso uno spazio vuoto attraverso un piccolissimo foro vi si precipita con una velocità definita dalla legge sopradetta.

Ecco qui i valori delle velocità molecolari di alcuni gas:

Idrogeno	1842,5
Gas ammoniaco	631,6
Vapor d'acqua	614,8
Ossido di carbonio	493,8
Azoto	492,0
Aria	484,9
Ossigeno	461,2
Acido solfidrico	447,3
Acido cloridrico	432,1
Acido carbonico	392,1
Vapore alcool etilico	384,7
Acido solforoso	323,5
Cloro	309,8
Vapor etere etilico	303,3
Vapore di iodio	164,2

52. Legge di Gaylussac. — *Anche di questa legge abbiamo trattato, e ne abbiamo assegnato i limiti,* al capitolo primo di questa prima parte; ora importa ricavarne, insieme alla legge di Boyle, alcune conseguenze assai rilevanti che ci condurranno a stabilire l'equazione fondamentale dello stato gazoso accennata al paragrafo 49.

Per ciò consideriamo il volume v_0 di un gas alla temperatura dello zero convenzionale termometrico ed alla pressione p e riduciamolo quindi, mantenendo costante la temperatura, al volume v_0' mediante una opportuna pressione p'. Sappiamo allora che:

$$v_0\, p = v_0'\, p'.$$

Inoltre sappiamo che se si riscaldasse il gas di t gradi mentre è sotto la pressione p, e di t' mentre è sotto la pressione p', esso prenderebbe rispettivamente i volumi v v' dati dalle:

$$v = v_0\,(1 + \alpha\, t) \qquad v' = v_0'\,(1 + \alpha\, t')$$

ove α è il coefficiente costante di dilatazione dei gas. Introducendo i valori di v_0 e v_0' nella:

$$v_0\, p = v_0'\, p'$$

cioè combinando la legge di Boyle con quella di Gaylussac si ottiene:

$$\frac{v\, p}{1 + \alpha\, t} = \frac{v'\, p'}{1 + \alpha\, t'} \tag{54}$$

e siccome:

$$\alpha = \frac{1}{273}$$

avremo anche:

$$\frac{v\,p}{273 + t} = \frac{v'\,p'}{273 + t'}. \tag{55}$$

La (54) esprime che è *costante il quoziente del prodotto del volume per la pressione di un gas pel suo binomio di dilatazione.* La (55) esprime che *il prodotto del volume di un gas per la pressione è in rapporto costante colla sua temperatura centesimale aumentata di 273.*

Porremo per ora:

$$273 + t = T \qquad 273 + t' = T'$$

e nel capitolo seguente vedremo che significato devesi attribuire alle quantità T e T'.

Scriveremo adunque:

$$\frac{v\,p}{T} = \frac{v'\,p'}{T'} = R$$

essendo R una quantità costante.

In generale basterà scrivere:

$$\frac{v\,p}{T} = R$$

donde:

$$R - \frac{v\,p}{T} = 0. \tag{56}$$

Ora questa è una relazione sussistente fra la

temperatura, il volume e la pressione di un gas; è *dunque essa l'equazione dello stato fisico gazoso* che volevamo trovare e quindi sarà nel caso dei gas:

$$\varphi(t, p, v) = 0 = R - \frac{vp}{T}.$$

Ora se d è il peso specifico del gas a T gradi ed a p di pressione, essendo in tal caso:

$$v = \frac{1}{d}$$

avremo:

$$dR = \frac{p}{T}.$$

E se R' è la costante di un altro gas nelle stesse condizioni di temperatura, e pressione avremo pure:

$$d'R' = \frac{p}{T}$$

e quindi:

$$dR = d'R'$$

donde:

$$\frac{R}{R'} = \frac{d'}{d}. \qquad (57)$$

Se si prende il peso specifico dell'idrogeno come l'unitario (per esempio $d' = 1$) allora conosciuta la costante R' per l'idrogeno si potrà calcolare

la R per gli altri gas di cui si conosce la costituzione atomatica. Infatti avremo nella nostra supposizione:

$$R = \frac{R'}{d}.$$

Ma:

$$d = \frac{m}{2}$$

essendo m il peso molecolare del gas che si considera; quindi:

$$R = \frac{2\,R'}{m}. \tag{58}$$

Quanto alla costante R' sappiamo che nelle condizioni normali di temperatura e pressione sono:

$$p = 10333 \qquad v = \frac{1}{0{,}08957} \qquad T = 273.$$

Quindi la formula (56) dà:

$$R' = 422{,}612.$$

Per gli altri gas sarà:

$$R = \frac{845{,}224}{m}.$$

Ecco qui i valori di R per alcuni gas:

Ossigeno	26,475
Aria	29,272
Anidride carbonica	19,210
Carburo idrico	52,950
Vapor acqueo	46,957
Azoto	30,134

Corollario primo.

Nella (50) ponendo invece di $P\,V$ la quantità equivalente $R\,T$ otteniamo:

$$\frac{3}{2} R\,T = \frac{M v^2}{2} \qquad (59)$$

la quale esprime che *per un dato gas, se si mantiene costante la temperatura, la forza viva del movimento di traslazione molecolare è costante;* ecco avvalorata la nostra asserzione fatta al paragrafo 51.

Corollario secondo.

Dalla (56) si ricava che la R di un dato gas divisa pel suo volume diventa una costante per tutti i gas presi alla stessa temperatura; allora chiamando con γ questo volume avremo dalla (59) che:

$$\frac{M v^2}{2\gamma} = \frac{3}{2} \frac{R\,T}{\gamma} \qquad (60)$$

la quale esprime che *la forza viva del movimento*

di traslazione dell'unità di volume è una costante per tutti i gas presi alla stessa temperatura.

53. Legge di Avogadro. — Consideriamo due gas differenti sotto l'unità di volume ed aventi ugual pressione ed ugual temperatura; il primo contenga n molecole, ciascuna di massa m, il secondo ne contenga n' ciascuna di massa m'.

Giusta la formula (50) potremo scrivere:

$$\frac{3}{2} P = \frac{n\, m\, v^2}{2} \qquad \frac{3}{2} P = \frac{n'\, m'\, v_1{}^2}{2}.$$

Ma i due gas hanno la stessa temperatura, e noi vedremo fra non molto che due gas sono alla medesima temperatura quando le loro molecole hanno la medesima forza viva media. Nel nostro caso quindi siccome è:

$$\frac{n\, m\, v^2}{2} = \frac{n'\, m'\, v_1{}^2}{2}$$

ed anche:

$$\frac{m\, v^2}{2} = \frac{m'\, v_1{}^2}{2}$$

sarà:

$$n = n'$$

cioè *in volumi uguali dei diversi gas, presi ad ugual pressione e temperatura si comprende uno stesso numero di molecole.*

54. Legge di Joule. — Ricordiamo innanzi tutto le leggi già accennate al capitolo primo della parte prima cioè che il calore specifico di

volumi uguali di gas semplici o composti d'altri gas senza condensazione, a pressione costante, od a volume costante, è una quantità costante per tutti, indipendente dalla temperatura e pressione cui il gas è sottoposto. Ricordiamo pure che se c_v sono le calorie di scaldamento dell'unità di volume a pressione costante di un gas, c_t quelle di temperatura, l_m il lavoro interno, p la pressione esterna, α il coefficiente di dilatazione dei gas, e λ l'equivalente calorifico del lavoro possiamo scrivere la relazione:

$$c_v = c_t + \lambda\, l_m + \lambda\, p\, \alpha.$$

Vedremo fra non molto come si possano calcolare con grande approssimazione le c_t (che risultarono uguali pei gas vicini allo stato di gas perfetti); le $p\lambda\alpha$ sono direttamente calcolabili col calcolo e così pure le c_v allorquando sono note sperimentalmente le calorie di scaldamento dell'unità di peso a pressione costante. Adunque la formula dà modo di calcolare il valore del termine $\lambda\, l_m$; risultò da questa determinazione che *pei gas,* presi nelle condizioni in cui noi li stiamo ora considerando il *lavoro interno di disgregamento è nullo;* cosicchè realmente dovremo scrivere:

$$c_v = c_t + \lambda\, p\, \alpha.$$

Segue da ciò che *se il gas aumenta di volume, senza ricevere nè cedere calore e senza eseguire lavoro esterno, la sua temperatura deve rimanere costante, il che fu confermato anche dalla esperienza.* In altre parole possiamo esprimere i due

fatti ora accennati col dire che *l'energia interna di un gas è solo funzione della temperatura ed indipendente dal volume.* Indicando con U l'energia interna di un gas perfetto potremo quindi scrivere la religione:

$$U = \varphi(t). \qquad (61)$$

55. Leggi relative alle linee isotermiche, isodinamiche ed adiabatiche dei gas perfetti. — Supponiamo di considerare una trasformazione isotermica di un gas perfetto; dovendo in essa la temperatura rimanere costante la formula (56)

$$p v = R T$$

esprime che in tal caso:

$$p v = \text{costante} \qquad (62)$$

mentre p e v variano simultaneamente.

L'equazione (62) rappresenta una curva detta *iperbole equilatera* avente per asintoti gli assi coordinati; quindi concludiamo che *le linee isotermiche dei gas perfetti sono iperbole equilatere.*

Quanto alla trasformazione isodinamica osserviamo che nel gas perfetto il lavoro interno di disgregamento è nullo; e siccome in tale trasformazione l'energia interna deve rimanere costante basterà nel presente caso che rimanga costante la temperatura; dunque *le linee isodinamiche di un gas perfetto devono coincidere colle linee isotermiche.*

Quanto alla trasformazione adiabatica, in cui il gas non cede nè riceve calore dall'esterno,

venne trovata la relazione:

$$v^k p = \text{costante}. \qquad (63)$$

ove k è il rapporto dei calori specifici a pressione costante e a volume costante; essa esprime che *le linee adiabatiche dei gas perfetti sono curve asintotiche aventi per assi coordinati gli asintoti.*

56. Dietro quanto si è dimostrato nei paragrafi precedenti possiamo dare una definizione scientifica e rigorosa del terzo stato della materia. *Lo stato fisico gazoso, propriamente detto, è quello per cui le molecole del corpo sono tutte della stessa grossezza ed animate dalla stessa velocità. in cui esse non esercitano alcuna mutua influenza e vengono riflesse dalle pareti del recipienti entro cui il corpo è contenuto secondo le leggi dell'urto dei corpi elastici, in cui infine sono rigorosamente verificate le leggi di Boyle, di Gaylussac, d'Avogadro e di Joule.*

Tutte le cose dette dal paragrafo 50 al 55 sono relative ad un gas perfetto, ma osserviamo che questo stato di un gas non è che ideale. Fra poco dimostreremo che esso non può avere esistenza reale, però le considerazioni relative a questo stato ideale di un gas sono di grandissima importanza poichè in realtà noi troviamo dei gas i quali si avvicinano assai allo stato di gas perfetti e sono quelli di difficilissima liquefazione, specialmente se si considerano a temperature molto elevate ed a basse pressioni; per questi gas le leggi sopra enunciate (ed anche i corollari che ne abbiamo dedotti) saranno solamente *leggi*

a limiti alle quali si avvicineranno indefinitamente quanto più lontani sono dal punto di loro liquefazione, quanto più elevata è la loro temperatura e più bassa la pressione alla quale sono sottoposti. Possiamo adunque conchiudere che le leggi di Boyle, di Gaylussac, d'Avogadro e di Joule, coi loro corollari, sono il limite a cui tendono le leggi dei gas quali sono realmente in natura nella loro costituzione molecolare; anzi per vari gas le divergenze da queste leggi sono così piccole che esse si possono ammettere anche praticamente, senza sensibile errore, come vere e rigorose.

L'equazione dello stato fisico pei gas non perfetti dovrà quindi essere una equazione che al limite deve coincidere colla (56). Osserviamo infatti in primo luogo che esperienze assai rigorose e condotte con metodi sensibilissimi hanno dimostrato verificarsi un raffreddamento nel caso della espansione di un gas (anche di difficile liquefazione) che non produce un lavoro esterno; raffreddamento tanto maggiore quanto più i gas sono lontani dallo stato di gas perfetto; il che dimostra come realmente nei gas esiste un lavoro interno, sebbene piccolissimo, di disgregamento. Adunque nella equazione fondamentale dei gas alle semplici pressioni p e p' dobbiamo sostituire sostituire le quantità $(p + l_m)$, $(p' + l'_m)$ ove l_m ed l'_m sono le resistenze da vincersi pei lavori interni sopradetti. In secondo luogo invece dei volumi v e v' dobbiamo considerare i volumi $(v - w)$, $(v' - w)$ ove w è il volume reale occupato dalle molecole.

Per il che la relazione (56):

$$\frac{p\,v}{T} = \frac{p'\,v'}{T'}$$

si muta nella seguente:

$$\frac{(p + l_m)\,(v - w)}{T} = \frac{(p' + l'_m)\,(v' - w)}{T'} \quad (64)$$

che potrebbesi chiamare l'equazione dello stato fisico di un gas non perfetto. Quei gas per cui w, l_m, l'_m hanno valori piccolissimi sono quelli di difficile liquefazione quelli per cui hanno valori abbastanza sensibili sono di facile liquefazione; mano mano poi che w, l_m, l'_m diminuiscono, il gas tende allo stato di gas perfetto in cui le l_m ed l'_m si possono ritenere rigorosamente nulle e w trascurabile rispetto a v e v'; al limite quindi per:

$$w = 0 \qquad l_m = 0 \qquad l'_m = 0$$

la (64) viene appunto a coincidere colla (56).

Notiamo qui che i valori di l_m l'_m sono calcolabili (come vedremo nel capitolo quinto) con molta approssimazione pei gas di difficile liquefazione ma con minore pei gas di facile liquefazione, e che noti i valori di l_m ed l'_m riuscirebbe pur noto il valore di w. Notiamo anche che qualora l_m, l'_m, w fossero esattamente conosciuti pei solidi e liquidi la (64) potrebbe esprimere la legge che governa i cambiamenti di stato fisico, che ne fissa i limiti, e che collega in sè le dilatazioni dei solidi, liquidi e gas; questa formula unica sarebbe

la espressione analitica di tutte le trasformazioni della materia; ma i lavori l_m non solo non sono esattamente calcolabili per ogni liquido o per ogni solido ma presentano valori assai diversi anche per lo stesso liquido o solido a seconda della temperatura di questo ossia delle distanze intermolecolari, per cui in realtà (come si accennò al paragrafo 49) dovrebbero sussistere pei solidi e pei liquidi, tante equazioni di stato quante sono le condizioni dinamiche del corpo che si considera. Nello stesso paragrafo abbiamo detto come il passaggio di un corpo dallo stato solido allo stato liquido non si effettua per salto ma bensì per gradazioni insensibili; ora possiamo anche aggiungere che queste gradazioni saranno regolate dalle variazioni di l_m colla temperatura, e possiamo prevedere che l'identico fatto si verificherà anche nel passaggio di un corpo dallo stato liquido allo stato aeriforme e precisamente che il liquido, prima di diventare aeriforme nel senso in cui finora l'abbiamo considerato, presenterà dei gradi intermedi.

57. Per mostrare che il fenomeno si verifica realmente in tal modo consideriamo un gas il quale si muova successivamente sopra le isoterme:

$$v\,p = \text{cost.} = R\,(273 + t)$$
$$v'\,p' = \text{cost.} = R\,(273 + t')$$
$$v''\,p'' = \text{cost.} = R\,(273 + t'')$$

I risultati ottenuti dalle numerose esperienze eseguite in proposito mostrano come anche a temperatura abbastanza elevata t la isoterma di

un gas differisce realmente un tal poco da quella dei gas perfetti, in quanto è più inclinata sulla linea dei volumi; però, quasi come un gas perfetto diminuendo il volume v la pressione corrispondentemente aumenta; se poi si considera il gas ad una temperatura costante t' minore di t allora si comincia a scorgere che diminuendo il volume v' la pressione p' va aumentando più lentamente; più lentamente ancora se si considera il gas ad un'altra temperatura t'' minore di t' sino a che giunti all'isoterma corrispondente ad una certa temperatura t_n sempre minore delle altre la pressione in sul principio (in una *prima fase*) aumenta lentissimamente col diminuire del volume, indi (in una *seconda fase*) essa rimane costante per quanto il volume si diminuisca.

In questa seconda fase l'esperienza dimostra che l'aeriforme si è in parte trasformato in liquido; se poi mano mano si va diminuendo il volume dell'aeriforme, lungo la stessa isoterma corrispondente alla temperatura t_n, allora esso grado grado si liquefa fino a ridursi tutto allo stato liquido, nelle quali condizioni (cioè in una *terza fase* della stessa isoterma) l'isoterma, calcolata dietro i dati sperimentali, dimostra che anche crescendo di molto la pressione p_n il volume v_n rimane pressochè costante, il che deve appunto verificarsi in conseguenza della piccolissima compressibilità dei liquidi.

È chiaro adunque, da quanto abbiamo detto, che al disopra della temperatura t_n (che fu detta *temperatura critica* e che è diversa pei diversi gas) sarebbe impossibile liquefare il gas per quanto

se ne diminuisse il volume ed aumentasse la pressione; al disopra della temperatura t_n la sostanza è gazosa nel vero senso della parola, è un *gas permanente*; al di sotto di t_n il gas diventa *coercibile*. Quindi l'isoterma corrispondente alla temperatura critica divide il campo delle trasformazioni a cui può andar soggetta una data massa gazosa in due parti nettamente distinte l'una dall'altra, quella del gas permanente e quella del gas coercibile. In questa seconda parte del campo si distinguono però tre fasi diverse; nella *prima* il gas dicesi *vapore non saturo*, nella *seconda vapore saturo* poichè nel volume che esso occupa non potrebbe trovarsi una quantità maggiore di quell'aeriforme, nella *terza* dicesi liquefatto ossia allo *stato liquido*.

Ecco adunque che si passa per gradi insensibili anche dallo stato liquido allo stato aeriforme, attraverso i vapori saturi e non saturi. Per cui la scala degli stati di aggregazione della materia, coi gradi intermedi, sarebbe la seguente: *solidi, solidi molli, liquidi viscosi, liquidi, vapori saturi, vapori non saturi, gas, gas permanenti, gas perfetti*.

58. Veniamo da ultimo a dire qualche cosa in particolare dei vapori saturi e non saturi; e, innanzi tutto, osserviamo che si possono definire per vapori quei gas i quali si trovino al di sotto della loro temperatura critica.

1.° *Vapori saturi.*

Dietro quanto abbiamo esposto al paragrafo precedente possiamo dire che il vapore saturo è quel vapore che si trova a contatto col liquido

che l'ha prodotto, che per quella temperatura alla quale si produce presenta la massima densità ed esercita la massima pressione, e per cui la tensione massima è indipendente dal volume. Questa tensione varia però colla temperatura; anzi nel Capitolo Secondo di questa Seconda Parte abbiamo dimostrato come la forma della funzione

$$\varphi(t) = p$$

deve essere tale che al crescere della t cresca pur sempre la p. Ora aggiungeremo che la forma di questa funzione non si potè finora trovare col calcolo, ma solo vennero proposte alcune formule empiriche le quali possono dare (con buona approssimazione) i valori delle pressioni in funzione di quelli delle temperature. Gioverà qui citare la formula empirica di Regnault:

$$\log p + a + b\,\alpha^t \pm c\,\beta^t \qquad (64)$$

ove p è la pressione in millimetri, a, b, c, α, β sono costanti da determinarsi, *log* indica logaritmo ordinario, t la temperatura per la quale si vuol calcolare la corrispondente pressione.

Aggiungiamo infine che la pressione p potrebbe anche esprimersi in funzione del volume specifico w (volume dell'unità di peso) del vapore, poichè ω è funzione della temperatura; infatti se:

$$\omega = f(t)$$

siccome d'altra parte:

$$p = \varphi(t)$$

sarà anche:

$$p = \psi(\omega).$$

La forma di questa funzione sarebbe, secondo Zeuner, con molta approssimazione, la seguente:

$$p\,\omega^n = C \qquad (65)$$

essendo n e C due costanti: questa equazione rappresenta una curva, della specie delle iperbole, che dicesi *curva di una quantità costante di vapore.*

2.° *Vapori non saturi.*

Dietro quanto abbiamo esposto al paragrafo precedente possiamo dire che il vapore non saturo è quel vapore che non si trova a contatto col liquido che l'ha prodotto; e siccome per avere la medesima tensione massima del vapor saturo ha bisogno di essere portato ad una temperatura più elevata così dicesi anche *vapore soprariscaldato.* Entro certi limiti assai ristretti i vapori soprariscaldati seguono con qualche approssimazione la legge di Boyle, ma se ne discostano affatto appena che la pressione sorpassa quella massima che il vapore potrebbe acquistare qualora diventasse saturo. Molti furono i tentativi fatti dai fisici per trovare un'unica relazione teorica la quale esprimesse la legge, secondo la quale variano insieme le quantità t, p, v nei vapori soprariscaldati; ma si dovette sempre accontentare di semplici formule empiriche valevoli con molta approssimazione solo per un dato vapore o per un dato gruppo di vapori. Ad esem-

pio, lo Zeuner, per il vapor d'acqua soprariscaldato, diede la formula:

$$p v = \frac{c(k-1)}{\lambda k} T - C p^{\frac{k-1}{k}} \qquad (66)$$

ove C e k sono costanti da determinarsi sperimentalmente; ed Hirn la seguente:

$$P = 50{,}82 \, . \, T \, . \, \delta - 2142 \, . \, \delta^{1,298} \qquad (67)$$

ove δ è il peso di un metro cubo di vapore, T la temperatura $(273 + t)$ e P la pressione in chilogrammi per metro quadrato.

59. A meglio rendere complete le nozioni date in questo capitolo intorno agli stati di aggregazione della materia non tralasceremo di osservare che se si continuasse a rarefare un gas si verrebbe infine ad ottenere una materia in cui le escursioni libere di ciascuna molecola fra due collisioni successive sarebbero assai grandi e perfino potrebbero (come il calcolo dimostra) avere la lunghezza di parecchi centimetri; in questa condizione il movimento rettilineo delle molecole fra le pareti opposte del recipiente entro cui la materia è contenuta non sarebbe in alcun modo ostacolato poichè nessuna molecola verrebbe ad urtare con altre; ed è pure evidente che in questa condizione di cose qualunque gas avrebbe perdute le proprie caratteristiche. Si potrebbe quindi supporre che in questo stato di estrema rarefazione i gas si trovino come trasformati in un nuovo stato fisico diverso dal *gazoso* propriamente detto; anzi taluni fisici ammette-

rebbero veramente questo *quarto stato fisico*, oltre il solido, liquido ed aeriforme, e lo chiamerebbero col nome di *materia radiante*. I fenomeni prodotti dalle scariche elettriche nei gas rarefatti (ed il cui studio è stato intrapreso da pochi anni) tenderebbero ad appoggiare l'ipotesi di un quarto stato della materia, ma sinora non sono tali da poterla seriamente avvalorare. Lo scopo a cui mira il presente Manuale non ci permette quindi di entrare in un campo così ipotetico ed ancora in principio di discussione; solo vogliamo citare, in via storica, le proprietà che verrebbero attribuite alla materia radiante e che la distinguerebbero dall'altra:

1.° « La materia radiante esercita una gagliarda azione fosforogenica sui corpi che ne sono colpiti;

2.° « Le singole sue particelle si muovono in linea retta e secondo direzioni indipendenti dalla posizione dell'anodo;

3.° « Due fascetti contigui di materia radiante si respingono a vicenda;

4.° « La materia radiante è deviata dalla calamita;

5.° « L'urto della materia radiante contro un ostacolo può dar luogo, secondo il caso, ad un movimento, oppure ad un forte svolgimento di calore.[1] »

---

1 Vedi Ferrini e Pogliaghi, *Luminosità elettrica dei gas e materia radiante*. Pag. 248.

CAPITOLO IV.

La Temperatura.

60. Nella Introduzione, al § 12, abbiamo detto che la temperatura corrisponde al concetto della tensione colla quale il calore si propaga da un corpo ad un altro, ne abbiamo data la definizione, per così dire, empirica, ed accennato al fatto che i corpi i quali riscaldano i meno caldi diminuiscono nella somma delle forze vive dei loro moti molecolari. Ora siamo in grado di fermarci positivamente su questo fatto, di indagare rigorosamente in quali condizioni dinamiche debba un corpo trovarsi per avere una temperatura, in quali per averne una più elevata di un altro, ed infine di ricavarne una definizione scientifica da sostituire alla empirica che abbiamo dovuto dare nella Introduzione per intenderci nelle ulteriori considerazioni.

Il fatto sopra accennato starebbe ad indicare, in tesi generale, che la temperatura di un corpo è una funzione della sua energia molecolare; ma ora siamo in grado di dimostrarlo rigorosamente e di dimostrare anche che essa è funzione della sola *energia molecolare di traslazione*, e non di quell'altra parte che il calore, insieme alla prima, induce nei corpi.

Infatti la relazione (50)

$$\frac{3}{2} P V = \frac{M v^2}{2}$$

mostra chiaramente che sulla pressione influisce solamente l'energia di traslazione molecolare, per il che ad un aumento di energia di traslazione molecolare corrisponde un aumento di pressione nel gas; ma osserviamo che ad un aumento di pressione, in un gas tenuto a volume costante, corrisponde un aumento di temperatura (anzi fra poco vedremo come da questo aumento si può avere una misura della temperatura); quindi ad un aumento di energia di traslazione molecolare corrisponderà necessariamente un aumento di temperatura, per cui quest'ultima sarà funzione della prima. Ma v'ha di più; questi aumenti saranno fra loro legati da una relazione la quale esprimerà la legge di variazione della temperatura al variare della energia di traslazione molecolare; la legge vi è infatti e si ricava dalla combinazione delle due (50) e (55) da cui:

$$\frac{2}{3} \frac{M v^2}{2} = R(273 + t). \tag{68}$$

Per la medesima massa dello stesso gas preso ad una temperatura t' diversa da t avremo pure:

$$\frac{2}{3} \frac{M v'^2}{2} = R(273 + t')$$

donde sottraendo, otterremo:

$$\frac{\frac{M v^2}{2} - \frac{M v'^2}{2}}{(t - t')} = K \tag{69}$$

la quale esprime la relazione cercata, cioè che *è costante il rapporto fra l'aumento di forza viva molecolare e l'aumento di temperatura.*

Ma notiamo subito che esiste una seconda relazione la quale esprime una legge più assoluta di dipendenza fra una data energia di traslazione molecolare e la temperatura corrispondente e non fra le variazioni di queste quantità. Infatti la (68) che si può scrivere anche:

$$\frac{2}{3}\frac{Mv^2}{2} = RT \tag{68}$$

esprime che la quantità T è proporzionale alla forza viva di traslazione molecolare; ed è chiaro che la T potrebbe esprimere una vera temperatura qualora lo zero della nostra scala termometrica venisse abbassato di 273° gradi, nel qual caso la T sarebbe una temperatura contata su di una nuova scala avente per punto di partenza la temperatura di (— 273°).

Ma che cosa è mai questa temperatura di 273° gradi al di sotto dello zero convenzionale termometrico e che cosa significa mai questa temperatura T contata sulla nuova scala? Per rispondere a questa domanda osserviamo che se si riducesse un gas alla temperatura:

$$t = -273^\circ$$

il suo volume si ridurrebbe ad essere nullo poichè infatti la:

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

per $t = -273°$ si riduce alla:

$$V = V_0 (1 - 1) = 0$$

essendo:

$$\alpha = \frac{1}{273}$$

il che equivale al dire che alla temperatura di $-273°$ quel gas non eserciterebbe più tensione alcuna, od anche la sua forza viva di traslazione molecolare sarebbe nulla; infatti la (68) per

$$t = -273°$$

si riduce alla:

$$\frac{M v^2}{2} = 0.$$

Questa temperatura di ($-273°$) venne dai fisici chiamata *zero assoluto di temperatura* e si comprende facilmente che essa sarà impossibile a raggiungersi coll'esperienza e che indica solamente un limite ideale e non una realtà fisica, poichè nei corpi non potrà realizzarsi mai un volume assolutamente nullo o l'assoluta privazione di ogni energia termica. La supposizione dell'esistenza di un gas perfetto conduce adunque all'assurdo dell'esistenza di una massa materiale che, in date condizioni, non occupa spazio alcuno; ma ricordiamo anche qui che le considerazioni relative ai casi limiti possono giovare assai a quelle relative ai casi che molto s'avvicinano al limite; per verità se anche non può

realizzarsi mai un volume assolutamente nullo, pure è certo che il volume reale dei gas è piccolissimo in rapporto allo spazio occupato dalle loro molecole, specialmente nei gas di assai difficile liquefazione, e qualora si potesse comprimere il gas a temperature estremamente basse, senza provocarne la mutazione di stato fisico, è certo che il suo volume apparente si ridurrebbe estremamente piccolo per rispetto al primitivo. Le formule scritte in questo capitolo, come quelle scritte nell'antecedente, sono adunque rigorose pei gas perfetti e soltanto di approssimazione pei gas quali si trovano realmente in natura.

61. Se la temperatura di $(-273°)$ chiamasi zero assoluto di temperatura potremo allora chiamare la:

$$T = (273 + t)$$

temperatura assoluta; per cui la (68) che scriveremo

$$T = C . \frac{M v^2}{2} \qquad (68)$$

ove C è una costante uguale a $\frac{2}{3R}$, esprime che *la temperatura assoluta di un gas è proporzionale alla forza viva di traslazione molecolare.*

Si deduce dalla stessa (68) che:

$$v = \sqrt{\frac{2}{CM} . T}$$

e siccome (vedi § 51 corollario primo):

$$M = \frac{p}{g} \qquad p = \pi d$$

sarà:

$$v = \sqrt{\frac{2g}{C\pi d} \cdot T} = k \cdot \sqrt{T} \qquad (70)$$

ove k è una costante particolare per ogni gas; la qual relazione esprime che *la velocità del moto di traslazione molecolare è proporzionale per uno stesso gas alla radice quadrata della temperatura assoluta.*

Trovato il rapporto esistente fra la temperatura assoluta di un gas e la forza viva del movimento di traslazione molecolare potremmo ora chiederci quale sia il rapporto sussistente fra la stessa temperatura assoluta e la *forza viva totale* contenuta in un gas. A tal uopo troviamo dapprima il rapporto fra la forza viva del movimento di traslazione e la totale contenuta in un gas. Consideriamo perciò il volume V di un gas alla temperatura di 0° ed alla pressione di P_0 e riscaldiamolo di t gradi mantenendolo però a volume costante. È chiaro allora che la forza viva totale acquistata dal gas per tale riscaldamento sarà rappresentata da:

$$U = E c' t$$

ove E è l'equivalente dinamico del calore e c' la caloricità specifica a volume costante del gas.

Quanto all'aumento di forza viva di traslazione molecolare osserviamo che, dietro tale riscaldamento, il gas presenterà non più la pressione P_0 ma una certa pressione P data dalla:

$$P = P_0 (1 + \alpha t)$$

e che per la (50) l'aumento di forza viva molecolare sarà dato dalla:

$$W = \frac{3}{2} V (P - P_0) = \frac{3}{2} V P_0 \alpha t.$$

Ricordiamo inoltre la relazione:

$$c - c' = \frac{V P_0 \alpha}{E}$$

stabilita nel Capitolo primo di questa Seconda Parte; per cui:

$$W = \frac{3}{2} . (c - c') E t.$$

Quindi avremo:

$$\frac{W}{U} = \frac{3}{2} \left(\frac{c}{c'} - 1 \right) \tag{71}$$

e siccome pei gas che si avvicinano allo stato di gas perfetto è:

$$\frac{c}{c'} = 1{,}41;$$

così sarà:

$$\frac{W}{U} = 0{,}615.$$

Allora finalmente siccome:

$$T = \frac{2}{3R} \cdot \frac{Mv^2}{2}$$

e ponendo:

$$\frac{Mv^2}{2} = W$$

sarà:

$$\frac{T}{U} = \frac{2 \cdot}{3R} \cdot 0{,}615 \qquad (72)$$

che esprime il rapporto cercato.

Ad esempio per l'idrogeno, l'azoto, l'aria e l'ossigeno pei quali si può ritenere esatto il valore 1,41 del rapporto $\frac{c}{c'}$ e quindi esatto ed identico per tutti il numero 0,615, si potrà avere con grandissima approssimazione il valore del rapporto ora indicato.

Idrogeno,	per $R = 422{,}612$	$\frac{T}{U}$	$= 0{,}00097$
Azoto,	per $R = 30{,}134$	»	$= 0{,}0136$
Aria,	per $R = 29{,}272$	»	$= 0{,}0140$
Ossigeno,	per $R = 26{,}475$	»	$= 0{,}0154.$

Notiamo da ultimo che si potrebbe dimostrare essere con molta approssimazione pei gas le funzioni $\varphi_1(t)$, $\varphi_1(T)$ (che figurano nelle formule 21, 22, 23 relative al principio di Carnot) uguali rispettivamente alle $(273 + t)$, $(273 + T)$ cioè alle

temperature assolute; cosicchè la relazione (23)

$$L = \frac{Q}{\lambda} \cdot \frac{\varphi_1(T) - \varphi_1(t)}{\varphi_1(T)}$$

si trasforma nella seguente:

$$L = \frac{Q}{\lambda} \cdot \frac{T - t}{T},$$

ove T e t indicano qui temperature assolute. Abbiamo già veduto che la (23) dimostra che del calore Q fornito dalla sorgente termica se ne trasforma in lavoro la sola frazione $\frac{T-t}{T}$; ma ora siamo in grado di mostrare anche il perchè sia assolutamente impossibile il trasformarlo tutto in lavoro; infatti perchè ciò avvenisse bisognerebbe che fosse $t = 0$ poichè allora:

$$L = E\, Q$$

cioè che fosse il refrigerante allo zero assoluto di temperatura, il che abbiamo più sopra mostrato essere impossibile.

62. Quanto alla misura delle temperature osserviamo che il vero corpo termometrico deve essere quello per cui (mantenuto a pressione costante) il volume varii proporzionalmente alla temperatura o (mantenuto a volume costante) la pressione varii pure proporzionalmente a quest'ultima, e la temperatura varii proporzionalmente alle quantità di calore comunicate. Ora i gas perfetti soddisfanno a queste condizioni poichè abbiamo dimostrato al § 52 che:

$$T = \frac{P\,V}{R} \tag{73}$$

e poichè sussiste per essi la relazione:

$$\Delta(Q) = c\,\Delta(t) \tag{74}$$

ove c è costante per un dato gas. Il gas perfetto sarebbe quindi il vero corpo termometrico; anzi notiamo che la scala di un termometro a gas è indipendente dalla natura del gas che si adopera stante le leggi enunciate ai paragrafi 52 e 54, e ricordiamoci che il teorema di Carnot fornisce il mezzo di costruire una scala termometrica (che venne detta *scala delle temperature assolute*) indipendente dalla natura delle sostanze adoperate giusta la relazione (21):

$$\frac{Q}{q} = \frac{\varphi_1(T)}{\varphi_1(t)}$$

che ora possiamo scrivere come segue:

$$\frac{Q}{q} = \frac{T}{t} \tag{75}$$

(ove T e t sono temperature assolute), relativamente alla quale abbiamo appunto dimostrato essere la φ_1 indipendente dal corpo intermediario. La scala di un termometro a gas soddisfa adunque alla condizione cui deve soddisfare quella delle temperature assolute, per cui le due scale coincidono fra loro.

Dietro quanto ora si è detto è ovvio il concludere che praticamente i migliori corpi termo-

metrici saranno i gas di difficile liquefazione, i quali molto si approssimano a soddisfare le condizioni sopra richieste (vedi formule 73, 74, 75); quando si tratta adunque di ricerche molto esatte bisogna di necessità adoperare un *termometro a gas* e non un termometro a liquido, od almeno un *termometro a mercurio* prima confrontato e corretto scrupolosamente con quello a gas.

CAPITOLO V.

L'energia termica e la natura specifica dei corpi.

63. Se il calore è una forma di energia che può derivare dalla trasformazione dell' energia meccanica, i fenomeni ad esso dovuti devono essere governati dalle leggi generali della Dinamica e spiegabili coi princípi a questa relativi, inoltre deve l'energia termica essere tale che, pur operando nell'interno dei corpi, non venga influenzata dalla natura specifica di questi, cioè deve essere d'indole così generale da aver relazione soltanto colle masse molecolari. Non istaremo più oltre ad insistere qui sulla prima parte delle condizioni a cui l'energia termica deve soddisfare poichè quanto si è detto dalla Introduzione sino a questo capitolo mostra chiaramente come i fenomeni termici siano governati dalle leggi della Dinamica e dietro queste spiegabili; ciò che ri-

guarda la seconda parte potrebbe essere indirettamente dimostrato, ricordando che l'energia potenziale di gravitazione e quindi l'energia meccanica sono indipendenti dalla natura chimica dei corpi, ora però ne daremo una dimostrazione diretta colla illustrazione di una *legge*, detta di *Dulong e Petit* la quale stabilisce una relazione costante e di indole dinamica fra i fenomeni fisici ed i fenomeni chimici.

64. Tal legge si enuncia in generale cosi: *le calorie di scaldamento a peso di un corpo indecomposto sono inversamente proporzionali al rispettivo peso atomico.*

Se c, c', c'',... sono le calorie di scaldamento a peso di vari corpi indecomposti, i cui pesi atomici sono rispettivamente p, p', p'',... si avrebbe, secondo questa legge, che:

$$c p = c' p' = c'' p'' = \dots$$

Per cui l'espressione analitica della legge di Dulonge Petit è la seguente:

$$c p = Q_a \tag{76}$$

ove Q_a è una costante uguale per tutti i corpi indecomposti.

Questa legge fu stabilita dapprima pei corpi solidi indecomposti metallici, indi pei non metallici, in seguito pei liquidi e gas pure indecomposti; ma il valore di Q_a non risultò perfettamente identico per tutti, bensì diverso un tal poco da una classe ad altra di corpi e, possiamo dire, quasi identico pei corpi di ogni singola classe. Il valore più costante risultò pei solidi

indecomposti pei quali si può ritenere, senza sensibile errore, che sia:

$$Q_a = 6{,}28\,.$$

Diremo, così per incidenza, che questa legge, con alcune restrizioni, fu trovata vera anche per molti composti, pei quali si verifica che il calore specifico è prossimamente uguale alla somma dei calori specifici degli atomi componenti; non ci tratteniamo però su questi particolari relativi ai limiti di detta legge pei composti poichè per lo scopo che abbiamo di mira è sufficiente che ci intratteniamo solo sulla legge di Dulong e Petit quale fu più sopra enunciata.

65. Risulta dal fin qui detto che la legge in questione non è rigorosa; anzi le differenze che risultano fra i diversi valori di Q_a, sebbene in molti casi non siano troppo sensibili, pure sono tali da farci dubitare se questa legge si possa accettare in generale come un dato di approssimazione o se debba invece suddividersi in tante leggi particolari valide per ciascuna classe di corpi. Ci affrettiamo a dichiarare che essa, opportunamente interpretata, è una legge generale di natura e che così, come viene comunemente enunciata è una legge limite al pari di tutte quelle già citate pei gas.

Infatti osserviamo che le calorie di scaldamento le quali figurano nei prodotti cp sono la somma delle calorie di temperatura, di disgregamento e d'espansione, e che le calorie di disgregamento relative al lavoro interno contro la gravitazione molecolare devono certamente avere valori abba-

stanza elevati pei corpi molto coerenti e variare notevolmente al variare della coesione di questi. È chiaro adunque che nell'ambiente in cui l'energia termica agisce vi è una causa intima che deve necessariamente alterare il prodotto cp a seconda della coesione, della struttura fisica e delle forze di orientazione molecolare dei diversi corpi o delle diverse classi di questi; si comprende anzi di qui la ragione delle piccole differenze sussistenti fra i valori di cp, pei diversi corpi di una medesima classe, in rispetto a quelle molto più sensibili sussistenti pei corpi di classe diversa poichè in questi ultimi le differenze dei lavori interni di disgregamento e dei lavori esterni sono molto più rilevanti che nei primi. Possiamo adunque concludere che, qualora si potesse prescindere da questi lavori, o fossero i lavori interni nulli e gli esterni uguali per tutti i corpi come nei gas perfetti, il prodotto cp dovrebbe essere davvero rigorosamente costante per tutti. Ma prescindendo da queste cause le calorie di scaldamento si ridurebbero alle calorie di temperatura; per il che se vogliamo che la legge di Dulong e Petit sia generale dobbiamo sostituire le calorie di temperatura a quelle di scaldamento nel formare il prodotto cp. Se si indicano quindi con c_t le calorie di un corpo indecomposto avente per peso atomico p sarà:

$$c_t \, . \, p = q_a \tag{77}$$

ove q_a è una costante per tutti i corpi indecomposti. Questa relazione è l'espressione analitica

della legge di Dulong e Petit quale deve verificarsi in natura, cioè *le calorie di temperatura di un corpo indecomposto sono inversamente proporzionali al rispettivo peso atomico.*

La legge così enunciata è cosi il limite a cui tende quell'altra più sopra espressa allorquando mano mano tendono ad annullarsi le cause perturbatrici dovute alle mutue influenze molecolari; e per essa, qualora per uno solo dei tanti corpi indecomposti si possa trovare esattamente il valore di c_t, resterà determinato in generale il valore costante q_a, ed allora il rapporto:

$$\frac{q_a}{p} = c_t$$

darà per qualunque corpo indecomposto di cui si conosce il peso atomico il valore delle calorie di temperatura, le quali non sono determinabili direttamente colla esperienza.

Si verifica quì, riguardo alla legge di cui ora stiamo trattando, ciò che pure verificasi in riguardo alla prima legge della caduta dei gravi: «tutti i corpi cadono colla stessa velocità ossia impiegano lo stesso tempo a cadere dalla medesima altezza». Sappiamo che questa legge è solo di approssimazione e tanto più si accosta ad essere verificata quanto minore è la resistenza del mezzo ambiente, sino a divenire legge rigorosa quando la resistenza è divenuta nulla cioè nel caso in cui i corpi cadono nel vuoto; rimane di approssimazione sinchè nell'ambiente in cui l'energia di gravitazione agisce sussiste la causa alteratrice

della velocità; così realmente la legge di Dulong e Petit relative alle calorie di scaldamento è di approssimazione e rimane tale finchè nell'ambiente in cui l'energia termica agisce sussiste la causa intima che altera il valore della caloricità.

66. *Corollario Primo.*

Il prodotto $c_i p$, che dicesi *calore atomico*, esprime la quantità di calore che è necessaria per innalzare di un grado la temperatura un atomo di peso p; la relazione (77) esprime quindi il fatto che *tutti gli atomi dei corpi indecomposti hanno lo stesso calore specifico*; e siccome i pesi atomici de' corpi sono proporzionali ai pesi molecolari, così ne risulta che *le molocole di tutti i corpi richiedono uguali quantità di calore per riscaldarsi dello stesso numero di gradi di temratura*. Ecco adunque che *il calore è una energia termica d'indole così generale che non viene influenzata dalla natura specifica dei singoli corpi e solo ha relazione colla massa particolare delle loro molecole*. Chiamando in generale con m la massa molecolare scriveremo che:

$$c_i m = c_i' m' = . - = \text{costante}. \qquad (78)$$

Interpretando ora dinamicamente il fenomeno della comunicazione di calore osserviamo che il fatto sopra accennato e rappresentato dalla (78) significa in altre parole che con una stessa energia meccanica si produce un lavoro uguale su tutte le molecole dei corpi.

Siccome però le masse molecolari sono da corpo a corpo diverse così riesciranno pure diverse le

velocità molecolari indotte, anzi (rapportandoci alla nozione delle forze virtuali corrispondenti ai lavori prodotti) potremo asserire che la stessa forza dovrà indurre velocità inversamente proporzionali alle dette masse; cosicchè, dietro tale interpretazione la legge espressa dalla (78) viene a poter essere considerata quale un caso particolare di quella più generale data dalla:

$$m\,v = m'\,v'$$

formula relativa allo scambio di movimento fra i corpi e che può dirsi l'espressione analitica della terza legge della Dinamica cioè della legge della reazione uguale e contraria all'azione; ecco adunque anche per questa parte avvalorato l'asserto essere i fenomeni termici semplicemente fenomeni di moto governato dalle leggi generali della Dinamica.

67. *Corollario Secondo.*

Vediamo ora in qual modo la legge espressa dalla (77) venga modificata qualora dalla considerazione delle masse atomiche e molecolari si passi a quella della massa totale del corpo e riferiamoci quì alle calorie di scaldamento e non a quelle di temperatura.

Osserviamo a tal uopo che, affinchè corpi diversi, diminuendo dello stesso numero di gradi di temperatura, possano cedere al mezzo ambiente uguali quantità di calore è necessario che i loro pesi P siano inversamente proporzionali alle loro calorie di scaldamento cioè che sia soddisfatta la relazione:

$$\frac{P}{P'} = \frac{c'}{c}. \tag{81}$$

Ma d'altra parte:

$$\frac{c'}{c} = \frac{p}{p'}$$

donde:

$$\frac{P}{P'} = \frac{p}{p'} \tag{82}$$

la quale esprime che *i pesi dei diversi corpi (i quali per uguali variazioni di temperatura cedono uguali quantità di calore) sono proporzionati ai pesi atomici;* questi pesi P si equivalgono termicamente e quindi si chiamano col nome di *equivalenti termici.*

Concludendo adunque possiamo asserire che, giusta la (81) la relazione espressa dalla (76) sussiste anche per rispetto alla massa totale del corpo purchè ai pesi atomici vengano sostituiti gli equivalenti termici; e che, giusta la (82), la così detta *affinità chimica* tra i corpi si può ritenere commisurata alla loro caloricità specifica dal momento che (essendo i pesi atomici proporzionali ai pesi di combinazione od *equivalenti chimici* e quindi questi ultimi proporzionali agli equivalenti termici) i corpi si uniscono in combinazione fra loro secondo quantità ponderali espresse dagli equivalenti termici.

68. *Corollario Terzo.*

Abbiamo accennato, al paragrafo 64°, che qua-

lora per uno dei tanti corpi indecomposti si potesse trovare esattamente il valore di c_t resterebbe determinato in generale il valore della costante Q_a e quello di c_t per tutti gli altri corpi; aggiungiamo qui che dietro la conoscenza delle calorie di temperatura si potrebbero determinare, per ciascun corpo, anche quelle corrispondenti al lavoro interno di disgregamento.

Cominciamo intanto dall'osservare che, potendosi ritenere per l'idrogeno, senza sensibile errore, nullo il lavoro interno di disgregamento, la equazione fondamentale:

$$c = c_t + c_m + c_e\ .$$

si ridurrà in questo caso alla:

$$c = c_t + c_e$$

Il valore di c_e sappiamo che è direttamente calcolabile dalla formula:

$$c_e = \frac{\lambda p \alpha}{\pi d} = 18{,}87 \frac{\alpha}{d}$$

ove:

$$\lambda = \frac{1}{423{,}5} \quad p = 10333 \qquad \pi = 1{,}293$$

ed α e d sono rispettivamente il coefficiente di dilatazione e la densità dell'idrogeno rispetto all'aria.

Avremo quindi:

$$c_t = c - 18{,}87 \frac{\alpha}{d}$$

ove le c sono conosciute.

Noto, dietro questa determinazione, il valore di c_i per l'idrogeno, sarà pur noto q_a e quindi il rapporto:

$$\frac{q_a}{p}$$

darà per gli altri corpi i valori delle c_i.

Questi valori introdotti nella:

$$c_m = c - c_e - c_i$$

pei gas, e nella:

$$c_m = c - c_i$$

pei liquidi e solidi, daranno i valori delle calorie corrispondenti ai lavori interni di disgregamento. S'intende che questi valori saranno approssimati poichè la:

$$c = c_i + c_e$$

ammessa pei gas di difficile liquefazione è solamente approssimativa; cosicchè le questioni risguardanti questa ricerca, specialmente pei solidi e pei liquidi, hanno bisogno di essere ulteriormente studiate.

PARTE TERZA.

CAPITOLO PRIMO.

Termogenesi.

69. Nella Introduzione ci siamo intrattenuti sulla trasformazione reciproca della energia meccanica in energia termica; ricordiamoci ora che ivi abbiamo dichiarato essere suscettibile di generalizzazione il *principio della conservazione* della forza viva e potersi quindi esso enunciare anche per le energie di forma qualunque.

Tutte le volte adunque che in un dato sistema si verificherà la scomparsa di una certa quantità d'energia, di qualunque natura essa sia, ne otterremo sempre, in quel sistema o fuori, la ricomparsa in quantità equivalente sotto una qualunque delle altre forme di cui l'energia è suscettibile. Se l'energia ricompare sotto forma di lavoro meccanico allora, siccome abbiamo già dimostrato che quest'ultimo si può trasformare in calore, così potremo conchiudere che anche le altre forme di energia (oltre la meccanica) si pos-

sono trasformare indirettamente in energia termica; tra queste in particolare vanno segnalate la cosidetta *energia atomica* o *chimica* e l'*energia elettrica*; la trasformazione in calore però si effettua anche direttamente per cui abbiamo una vera *termogenesi chimica* (alla quale appartiene anche la *fisiologica*) ed una vera *termogenesi elettrica*.

70. *Termogenesi chimica.*

Per mostrare come una reazione chimica possa essere genesi d'energia termica ed allo scopo di assegnare le cause e le condizioni d'indole dinamica di questo fatto, consideriamo le masse molecolari m ed m' di due corpi eterogenei pres- alla stessa temperatura t; queste, al contrario delle molecole omogenee, hanno in questa condizione velocità termiche v e v' diverse e può verificarsi simultaneamente il caso che le condizioni di temperatura e di eterogeneità siano tali che esse, nel venire i due corpi a mutuo contatto, abbiano ad urtarsi o perturbarsi in modo da dar luogo anche alla loro scissione ed alla conseguente formazione di una molecola composta avente velocità diversa (alla temperatura t) di quelle delle due molecole eterogenee primitive e proprietà caratteristiche pure diverse. Si ottiene in tal caso il fenomeno della così detta *combinazione chimica* ed è evidente che esso potrà verificarsi anche allorquando le temperature dei due corpi siano differenti, ma le velocità termiche molecolari corrispondenti siano tali da trovare fra loro rapporti di compatibilità alfine che si possa ottenere l'aggruppamento stabile dei due

sistemi eterogenei; di più, affinchè avvenga la combinazione questi, devono trovarsi a mutuo contatto in tali quantità ponderali per cui possano, giusta la legge di Dulong e Petit, ad ogni mutazione di temperatura ricambiare tra loro uguale quantità di calore. È pur chiaro che verificandosi nella formazione delle nuove molecole composte il fenomeno dell'urto di corpi non perfettamente elastici, si avrà perdita di forza viva e trasformazione di questa quantità apparentemente distrutta in energia termica equivalente. Infatti sappiamo dal paragrafo 65 che per le masse molecolari ora considerate sussiste la relazione:

$$m v = m' v' = k .$$

Prima che i due corpi eterogenei vengano a contatto la somma delle quantità di moto delle due masse in questione è adunque:

$$m v + m' v' = 2 k .$$

Ma nell'urto, allorquando il contatto viene effettuato, la nuova molecola composta che ne risulta assume una velocità media u delle due in rapporto colle loro masse, tale però che, dopo dell'urto, la quantità di moto

$$u (m + m')$$

sia ancora uguale alla somma delle quantità di moto primitive, cioè sia:

$$u (m + m') = 2 k .$$

Quanto alle forze vive osserviamo che prima dell'urto la loro somma era data dalla:

$$\frac{m v^2}{2} + \frac{m' v'^2}{2} = \frac{m^2 v^2}{2 m} + \frac{m'^2 v'^2}{2 m'} =$$

$$= \frac{k^2}{2}\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m'}\right) = \varphi$$

e dopo dell' urto dalla:

$$\frac{(m + m') u^2}{2} = \frac{(m + m')^2 u^2}{2 (m + m')} = \frac{2 k^2}{m + m'} = \varphi_0 .$$

Ora osserviamo che:

$$\varphi > \varphi_0$$

e precisamente:

$$(\varphi - \varphi_0) = \frac{k^2 (m - m')^2}{2 m m' (m + m')} = \Delta (\varphi)$$

ove $\Delta (\varphi)$ è una quantità essenzialmente positiva allorquando le massi molecolari sono differenti. È questa quantità che nell' atto della combinazione dei due corpi eterogenei si trasforma in calore. Possiamo adunque ritenere che in generale *le combinazioni chimiche danno luogo a sviluppo di calore in quantità equivalente alla forza viva perduta dal sistema delle molecole dell' uno e dell' altro corpo nei loro urti reciproci.*

71. Verremo ora a dare una rapida esposizione dei princípi fondamentali di termochimica a cui è oggidì pervenuta la scienza i quali mostrano come i fenomeni chimici siano retti da quelle stesse leggi che governano i fenomeni termici cioè dalle leggi della termodinamica. Questi

princípi vennero dedotti ultimamente dai chimici da considerazioni teoriche assai rigorose e da una numerosa serie di esperienze calorimetriche talchè non si può menomamente dubitare della loro verità; d'altronde essi trovansi in completo accordo con tutti i princípi meccanici e fisici che reggono la materia.

1.° *Principio dei lavori molecolari.*

La quantità di calore sviluppata in una reazione qualunque è la misura dei lavori chimici e fisici compiuti in questa reazione.

2.° *Principio del lavoro massimo.*

Ogni trasformazione chimica compiuta senza l'intervento d'una energia esterna tende alla produzione di un corpo o d'un sistema di corpi che sviluppa la massima quantità di calore.

3.° *Principio dello stato iniziale e dello stato finale.*

Se un sistema di corpi semplici o composti, presi in condizioni determinate, subisce delle trasformazioni fisiche e chimiche capaci di condurlo ad un nuovo stato, senza dar luogo ad alcun effetto meccanico esteriore al sistema, la quantità di calore sviluppata od assorbita per effetto di queste trasformazioni dipende unicamente dallo stato iniziale e dallo stato finale del sistema; essa è la medesima qualunque siano la natura e la serie degli stati intermediari e qualunque sia il tempo impiegato per compiere le dette trasformazioni.

Numerosissime furono le conseguenze ricavate da questo terzo principio della termochimica; fra queste noi citeremo le più importanti formulandone gli enunciati a guisa di teoremi:

1.° Il calore assorbito nella decomposizione di un corpo è uguale a quello sviluppato per la formazione dello stesso composto, purchè lo stato iniziale e lo stato finale siano identici.

2.° La quantità di calore sviluppata in una serie di trasformazioni fisiche e chimiche, compiute simultaneamente, è la somma delle quantità di calore sviluppate in ciascuna trasformazione isolata.

3.° Se si operano due serie di trasformazioni, partendo da due stati iniziali distinti per giungere al medesimo stato finale, la differenza fra le quantità di calore sviluppate nei due casi sarà precisamente la quantità sviluppata o assorbita nel passaggio dall'uno di questi stati iniziali all'altro.

4.° Se si operano due serie di trasformazioni, partendo da un medesimo stato iniziale per giungere a due diversi stati finali, la differenza fra le quantità di calore sviluppate nei due casi sarà precisamente la quantità sviluppata od assorbita nel passaggio dall'uno di questi stati finali all'altro.

5.° Il calore di formazione di un sale solido si ottiene sommando le quantità di calore sviluppate ad una medesima temperatura per le azioni successive dell'acido sull'acqua, della base sull'acqua, dell'acido disciolto sulla base disciolta, e sottraendo quindi il calore di dissoluzione del sale.

6.° Il calore di formazione degli idrati salini, degli idrati acidi e di quelli alcalini è la differenza fra il calore di dissoluzione del corpo ani-

dro e quello del corpo idrato, in una medesima proporzione d'acqua ed alla medesima temperatura.

7.° Il calore di formazione di un sale doppio cristallizzato è uguale alla differenza fra il calore di dissoluzione del sale doppio cristallizzato e la somma dei calori di dissoluzione dei sali componenti, accresciuto del calore sviluppato per la mescolanza delle dissoluzioni dei sali separati, queste misure essendo prese ad una medesima temperatura.

8.° Il calore di formazione di un sale acido cristallizzato è uguale alla differenza fra il calore di dissoluzione del sale acido ed il calore di dissoluzione dei suoi componenti accresciuto del calore sviluppato per la mescolanza delle dissoluzioni del sale neutro e dell'acido, presi separatamente ed alla medesima temperatura.

9.° Se si considerano due sistemi di composti distinti, formati o cogli elementi carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto, o con delle combinazioni binarie molto semplici quali l'acqua, l'acido carbonico, l'ossido di carbonio e l'ammoniaca, la differenza fra il calore di formazione del primo sistema e quello del secondo è uguale al calore sviluppato allorchè uno dei sistemi si trasforma nell'altro.

10.° Il calore di formazione di un composto organico pei suoi elementi è la differenza fra la somma delle caloríe di combustione totale dei suoi elementi ed il calore di combustione del composto, con formazione di prodotti identici.

11.° La differenza fra le quantità di calore

sviluppate da una medesima reazione, a due temperature distinte, è uguale alla differenza fra le quantità di calore assorbite dai componenti e dai loro prodotti, durante l'intervallo delle due temperature.

12.° In generale se durante un dato intervallo di temperatura nessuno dei corpi primitivi o finali prova delle trasformazioni di stato, la variazione del calore sviluppato in una reazione si riduce alla somma dei calori specifici medi dei primi corpi, durante questo intervallo, diminuita della somma dei calori specifici medi dei secondi e moltiplicata per l'intervallo delle temperature.

13.° Nelle combinazioni gazose degli elementi formati senza condensazione il calore sviluppato è indipendente dalla temperatura.

14.° Se in una reazione i componenti ed i composti sono allo stato liquido il calore sviluppato rimane costante, cresce o diminuisce, a misura che la temperatura si eleva, secondochè le quantità di calore assorbite dai componenti sono uguali, maggiori o minori di quelle assorbite dai loro prodotti.

15.° Il calore sviluppato nella formazione dei composti solidi, a mezzo di componenti solidi, è sensibilmente indipendente dalla temperatura, tutte le volte che questa varia entro limiti non troppo estesi.

72. La *termogenesi animale* è un caso particolare della termogenesi chimica di cui abbiamo ora trattato, corrisponde cioè al fenomeno dello sviluppo di calore per effetto di azioni chimiche che avvengono in un sistema particolare detto *organismo animale*.

Tutti gli animali presentano in generale una temperatura loro propria la quale per alcuni è anche indipendente da quella dell'ambiente in cui vivono; è necessario e logico quindi l'ammettere che nell'interno d'ogni organismo siavi una fonte di calore la cui causa non si può attribuire che a quella serie di trasformazioni d'energia per la quale dicesi che l'animale ha una *attività bio-chimica*. Infatti il regno animale riceve dal regno vegetale un insieme di alimenti dotati di rilevante energia potenziale chimica la quale per l'attività bio-chimica suddetta si trasforma in energia termica giusta le leggi fondamentali della trasformazione e conservazione della Energia. Queste azioni chimiche che nell'interno dell'organismo danno luogo a produzione di calore sono principalmente rappresentate dalla ossidazione del carbonio e dell'idrogeno e secondariamente da quella dello zolfo e del fosforo, dalla fermentazione alcoolica dello zuccaro, dalla combinazione degli acidi colle basi, da quella dell'ossigeno coll'emo-globina, dal passaggio dai sali neutri ai sali basici; inoltre si verifica sviluppo di calore (pure per azione chimica ma indirettamente) allorquando l'azione di alcuni organi interni non viene trasmessa all'esterno come avviene del cuore, l'energia inerente alle cui contrazioni si trasforma in gran parte in calore meno quella piccola parte che mantiene l'impulso cardiaco e di pulso arterioso, come avviene delle correnti nerveo-muscolari non trasmesse all'esterno, degli assorbimenti d'acido carbonico, degli addensamenti osmotici dell'acqua, delle pre-

cipitazioni contestuali ed ossee ed infine delle contrazioni muscolari dei visceri addominali e delle diverse fermentazioni che si effettuano nel loro interno.

La quantità d'energia estrinsecata nell'organismo sotto forma di calore deve corrispondere al peso delle sostanze alimentari trasformate; osserviamo però che questa è molto maggiore di quella che realmente possiede l'animale in ogni periodo della sua esistenza poichè l'irradiazione, la trasmissione, la ritrasformazione in energia potenziale applicata alla vaporizzazione dell'acqua dalla superficie polmonare e cutanea, le esalazioni, le dissoluzioni, le adipificazioni, i rattenuamenti, il lavoro muscolare e mentale (azioni tutte che indispensabilmente devono compiersi per l'economia dell'organismo e che si compiono simultaneamente a quelle sopra accennate), sono operazioni le quasi non possono effettuarsi che a spese dell'energia termica propria dell'organismo stesso e che tendono quindi a produrre in esso un sensibile raffreddamento; d'altronde un disperdimento di calore deve esservi dal momento che, malgrado la continuata attività bio-chimica dell'animale, la sua temperatura non aumenta indefinitamente ma o rimane costante o varia entro limiti molto ristretti; anzi sussisterà un equilibrio dinamico fra lo sviluppo e la perdita di calore in modo che la quantità d'energia termica la quale nell'unità di tempo si svolge dal corpo dell'animale venga esattamente e nello stesso tempo compensata da altrettanta che risulta dalla

trasformazione della energia potenziale chimica degli alimenti. La temperatura propria di ciascun animale dipenderà quindi (oltre che dalla intensità delle trasformazioni bio-chimiche) dalle proporzioni e la sua costanza dalla regolarità colle quali la compensazione viene effettuata.

Possiamo adunque concludere con questi quattro princípi fondamentali che sono, per così dire, la base della termo-chimica animale:

1.° Il calore sviluppato da un essere vivente, durante un periodo qualunque della sua esistenza, compiuta senza il concorso di alcuna energia estranea a quella degli alimenti, è uguale al calore prodotto dalle trasformazioni chimiche dei princípi immediati dei suoi tessuti e dei suoi alimenti, diminuita della quantità di calore assorbita per effettto dei lavori esteriori effettuati dall'essere vivente.

2.° Il calore sviluppato da un essere vivente che non effettua alcun lavoro esteriore durante un dato periodo della sua esistenza, compiuta senza il concorso di alcuna energia estranea a quella degli alimenti, è uguale alla differenza fra le calorie di formazione dei princípi immediati dei suoi tessuti e dei suoi alimenti, al principio del periodo sopradetto, e le calorie di formazione dei princípi immediati dei suoi tessuti e delle sue escrezioni alla fine dello stesso periodo.

3.° Il calore sviluppato da un essere vivente che non riceve il concorso di alcuna energia estranea a quella degli alimenti e che non effettua alcun lavoro esteriore, durante un periodo alla fine del quale l'essere si ritrova identico a

quello che egli era al principio, è uguale alla differenza fra le calorie di formazione dei suoi alimenti (l'ossigeno e l'acqua essendo compresi sotto questa denominazione) e quelle dei suoi escrementi (compreso l'acqua e l'acido carbonico).

4.° Il calore sviluppato da un essere vivente che effettua un lavoro esterno, senza il concorso di una energia estranea a quella dei suoi alimenti, e senza provare delle variazioni sensibili nella sua costituzione chimica, può essere calcolato mediante la differenza che esiste fra le calorie di formazione dei suoi alimenti e quelle delle sue escrezioni, diminuita di una quantità equivalente al lavoro compiuto.

A proposito di lavoro esterno osserviamo che si verifica nella macchina animale quanto verificasi in una qualunque macchina termica per la quale abbiamo veduto al capitolo secondo della parte prima sussistere il principio di Carnot; infatti, in una produzione continuata di lavoro, non si potrà mai trasformare in *lavoro muscolare* tutto il calore sottratto a quella *sorgente termica* particolare che è l'organismo animale poichè una certa quantità di necessità deve versarsi nel *refrigerante* cioè nell'ambiente esterno; anzi osserviamo che allorquando un essere vivente riesce ad aumentare di molto, in un dato periodo di tempo, il suo lavoro muscolare, quest'aumento egli non lo effettua solo in virtù di una maggior trasformazione in lavoro del calore preesistente nel proprio organismo ma bensì per la massima parte in virtù di una quantità di calore, guadagnata, nell'atto stesso in cui l'aumento si verifica,

per ravvivata combustione ne' suoi polmoni; inoltre l'aumento del lavoro non riesce nemmeno proporzionale alla quantità di calore guadagnata in più per surrecitata respirazione poichè insieme a quest'ultima si surrecita di molto ed infruttuosamente la traspirazione polmonare e cutanea la quale disperde così in *lavoro inutile* parte di quel calore sopravvenuto; analogamente appunto a quanto succede in una macchina qualunque nella quale se il moto si accelera corrispondentemente aumentano le resistenze passive d'attrito e del mezzo ambiente.

Possiamo insomma paragonare al tutto la macchina animale ad una macchina a vapore senza condensazione; in quest'ultima la sorgente di calore è nel focolare mediante la combustione ossigenea del carbone, il calore si comunica all'acqua e la riduce allo stato di vapore a forte tensione, quest'ultimo è capace di un lavoro motore che vien fatto a spese soltanto di quella parte d'energia che non si disperde dalla macchina per irraggiamento o per resistenze passive. e che se si accelera produce (mediante la maggior quantità di vapore che dal cassetto di distribuzione dopo aver operato sullo stantuffo si precipita nel fumaiolo ad aiutare la tirata d'aria del focolare) una surrecitazione nella combustione del carbone ed in pari tempo per reazione un aumento nelle resistenze passive; così nella macchina animale la sorgente di calore è in quegli apparati speciali in cui si effettuano le trasformazioni bio-chimiche e che fanno l'ufficio di focolare, il calore imparte agli organi destinati

alle funzioni di relazione quella energia per la quale l'essere vivente diventa capace di lavoro muscolare il quale viene fatto a spese soltanto di quella energia che non si disperde dalla macchina per irraggiamento, per trasmissione, ecc., e se si accelera induce la surrecitazione nella combustione polmonare e nello stesso tempo nel lalavoro passivo della traspirazione polmonare e cutanea.

Per il che possiamo concludere che anche le funzioni della vita, come quelle che sono il risultato di fenomeni fisico-chimici, non isfuggono alle leggi fondamentali della termo-dinamica.

73. Termogenesi elettrica. — L'energia potenziale elettrica di cui è dotato un corpo elettrizzato può trasformarsi in energia termica allorquando esso si scarica ossia ritorna allo stato naturale; anzi è evidente ed è consentaneo alle leggi della termodinamica o meglio al principio della conservazione delle energie, che sussista una relazione costante fra la quantità di calore svolta e la quantità di elettricità di cui è dotato il corpo che si scarica.

Infatti, secondo la teoria del potenziale elettrico, si dimostra che il lavoro L il quale può essere eseguito da un corpo elettrizzato colla carica Q nel ritornare dal potenziale V al potenziale zero, cioè allo stato naturale, è dato dalla relazione:

$$L = \frac{1}{2} Q V$$

e siccome:

$$L = E C$$

ove C è una quantità di calore ed E l'equivalente dinamico della caloria, avremo:

$$C = \frac{Q V}{2 E}. \tag{83}$$

Nel caso di una corrente elettrica, siccome questa si può considerare come un passaggio continuo di elettricità fra punti di potenziale diverso, così dovremo considerare invece della quantità $\frac{V}{2}$ il salto di potenziale δ fra i due estremi del corpo conduttore nel quale l'energia elettrica si trasforma in calore, ed invece della quantità Q correlativa ad una scarica il prodotto della intensità I della corrente pel tempo t per cui la corrente circola nel conduttore. Scriveremo adunque in questo caso:

$$C' = \frac{I t . \delta}{E}.$$

Ma siccome il salto di potenziale è poi in altre parole la cosidetta *forza elettromotrice* così per la legge di Ohm il suo valore è dato dalla relazione:

$$\delta = R I$$

ove R è la resistenza del conduttore; per cui avremo anche:

$$C' = \frac{R I^2 t}{E}$$

ossia per $E = 425$ chilogrammetri:

$$C' = 0{,}0024 \,.\, R I^2 t \qquad (84)$$

la quale relazione, confermata anche dalla esperienza, esprime la così detta legge di Joule relativa agli effetti termici delle correnti elettriche.

CAPITOLO II.

L'energia potenziale di gravitazione e l'energia termica.

74. Per chi volesse accontentarsi solamente della spiegazione dei fenomeni termici mediante i princípi della termodinamica senza tentare di rintracciarne la causa prima il tema del presente manuale sarebbe esaurito; ma la filosofia naturale, al cui dominio appartengono questi studi rigorosi e positivi, oltre a ricercare le condizioni, le leggi e la causa immediata dei fenomeni, tenta di risalire di causa in causa al *primo vero* cioè a quella causa prima ed unica d'indole fisica e generale dalla quale discendono i fenomeni d'ogni svariata modalità ed oltre alla quale la mente umana non può spingersi senza varcare il campo della scienza rigorosa ed esatta o delle ipotesi razionali e verificabili. Ricerchiamola adunque e se la nostra ricerca sarà coronata da esito felice potremo dire di aver completata la spiegazione dei fenomeni termici e d'aver ridotto insieme

con questi anche tutti gli altri d'ordine diverso all' *unità di causa.*

A tal uopo dobbiamo innanzi tutto ricercare quale sia mai quella fonte inesauribile d'energia e di vita che ci somministra sulla superficie della terra tutti gli svariati lavori di cui ogni giorno approfittiamo come il lavoro che si ottiene dal lavoro muscolare dell'uomo, dalle macchine motrici a vapore, da quelle elettro-magnetiche, dalle cascate d'acqua, dalla forza meccanica dei venti. Questa fonte inesauribile d'energia e di vita è il Sole, il sole che indirettamente ci prepara e ci porge gli alimenti, che fa agire le motrici a vapore ed elettriche, che induce al lavoro le ruote idrauliche e spinge sull'acque i navigli.

Infatti la fisiologia vegetale ci insegna che la vita del regno vegetale è necessariamente condizionata al calore ed alla luce solare mercè i quali soltanto possono succedere le funzioni di respirazione e di nutrizione, con fissazione di carbonio ed espirazione di ossigeno; l'energia proveniente dal sole mano mano si trasforma in energia potenziale nella sostanza del vegetale che va nutrendosi intanto ed aggrandendosi. Ora il regno animale direttamente od indirettamente si ciba di sostanze vegetali e d'altra parte sappiamo che l'energia potenziale contenuta negli alimenti si trasforma, nell'organismo in energia termica e quindi in lavoro meccanico mercè il lavoro muscolare; ecco adunque che indirettamente, siccome l'energia potenziale chimica dei vegetali è una trasformazione del calor solare, il lavoro meccanico dato dall'animale ripete la sua causa prima

nel sole. Per ragioni analoghe a quelle dette poc' anzi si preparò naturalmente il carbon fossile, la cui energia adoperiamo oggidì per trasformarla in termica ed indi in meccanica colle macchine motrici a vapore; così dicasi delle motrici elettro-magnetiche sia che la corrente elettrica che si adopera provenga dagli elettromotori voltiani, sia che provenga dalle macchine ad induzione magneto-elettriche mosse da una macchina a vapore o da una cascata d'acqua. Infine, come ci insegna la dinamica terrestre, è il calore solare che induce le correnti aeree e che, facendo evaporare le acque dalla superficie del mare, innalzandole al di sopra della superficie terrestre, forma le nubi le quali si risolvono poi in pioggia la cui energia potenziale di gravità si può trasformare in cinetica allorquando le masse di acqua che ne derivano scendono pel declivio di un monte.

Notiamo che in queste svariate e continue trasformazioni della natura nulla si perde e si crea; si ha qui un ciclo chiuso di operazioni in cui da uno stato iniziale si passa ad uno finale e reciprocamente senza perdita di energia.

75. Vediamo adunque in ultima analisi che la vita tutta quanta non è che il complesso di continue e svariate trasformazioni dell' energia solare. Ora noi ci domandiamo quale sia mai l'origine di tanta energia e la causa di sua conservazione.

Tale energia è estremamente grande: la luce solare è la radiazione più intensa che si conosca ed equivale a quella di circa centocinque bilioni

di bilioni di fiamme a gas che consumino ciascuna mezzo metro cubo all' ora di gas normale, il suo calore irradiato solamente verso la terra in un anno è di circa mille e duecento dieci quintilioni di calorie, e notisi che questa è una piccolissima frazione del calor proprio irradiato poichè innumerevoli altri corpi dello spazio celeste ricevono contemporaneamente la radiazione solare. Avverto quì il lettore che il giungere di questa radiazione alla superficie terrestre è anch' esso un fenomeno di moto poichè un corpo caldo e luminoso viene considerato quale un corpo le cui particelle compiono particolari vibrazioni assai rapide le quali si trasmettono all' etere, un *quid* sottilissimo, incapace di resistere sensibilmente alle masse pesanti, e che vien quindi posto in ondulazione dai corpi termo-luminosi in analogo modo a quello con cui l'aria viene posta in ondulazione dai corpi sonori; per tal modo il movimento vibratorio impulso dal sole all' etere che lo circonda si trasmette all' etere stesso per onde concentriche e la sua forza viva si va così grado grado disseminando negli spazi celesti. I raggi diversamente colorati per la luce e per il calore, i raggi cioè diversamente rifrangibili, corrispondono a vibrazioni più o meno rapide dei corpi che li emettono, come i suoni più acuti o meno corispondono a vibrazioni più o meno rapide del centro sonoro; i raggi termici sarebbero così paragonabili ai suoni gravi, i raggi luminosi e chimici agli acuti, cioè i primi sarebbero caratterizzati da minor numero di vibrazioni. Per il che i raggi termici, luminosi e

chimici che noi sappiamo trovarsi nello spettro solare non differiscono sostanzialmente fra loro ma sono di identica natura e solo si distinguono le radiazioni corrispondenti per quanto riguarda la rapidità delle vibrazioni ossia la loro *altezza*; e l'essere parte di queste radiazioni visibili, parte invisibili, dipende soltanto dal fatto che come il nostro orecchio non può percepire che suoni ristretti entro dati limiti di vibrazioni, così il nostro occhio non è impressionato nè da raggi dipendenti da piccol numero di vibrazioni (raggi termici), nè da quelli dipendenti da grandissimo numero (raggi chimici).

Aggiungiamo infine, per completare l'analogia ora indicata fra i fenomeni termo-luminosi e i fenomeni acustici, che come un corpo elastico vibrante insieme col suono fondamentale produce i suoni armonici che rinforzano o per così dire danno il colorito a quel suono e possono venire riconosciuti coi risuonatori, così un corpo vibrante ad una data temperatura insieme alla radiazione totale ha unite radiazioni differenti che danno il colorito alla luce e che possono venire distintamente riconosciute collo spettroscopio.

Riteniamo adunque, da quanto abbiamo ora esposto, che *il calore e la luce ci giungono dal sole per un fenomeno di moto, che tutte le onde della radiazione solare servono a trasmettere energia ed allorquando sono intercettate compiono un lavoro con produzione di calore o di luce o di azione chimica secondo le circostanze.*

76. Quanto all'origine dell' energia solare non ci riesce difficile lo stabilirla qualora am-

mettiamo l'ipotesi cosmogonica di Laplace la quale non solo non fu sinora contraddetta da alcun fatto, ma spiega mirabilmente tutta la serie dei fenomeni dovuti alla gravitazione universale. Per essa l'ultimo nucleo centrale, rimasto isolato nello spazio dopo la successiva separazione degli anelli della nebula, fu il nostro sole e questo dovrà certamente, nell'atto di principiare una vita autonoma, possedere maggior quantità (rispetto ai pianeti formati dagli anelli) di quel *calore primitivo della nebula* (effetto della attrazione non soddisfatta regnante fra le sue parti ed origine dell'energia solare) appunto perchè, come nucleo interno, non aveva ancora irradiato verso gli spazi celesti.

77. Quanto alla conservazione del calor solare cominciamo dall'osservare che dalle epoche storiche in poi non poterono certamente effettuarsi variazioni sensibili nella quantità di calore emesso dal sole sulla terra poichè, se il contrario fosse accaduto, la fauna e la flora ne avrebbero risentito sensibilmente; ma la storia ci accerta che entro gli ultimi due mila anni tali cambiamenti nella distribuzione delle piante e degli animali non si sono verificati. D'altronde qualora anche si volessero citare, per obbiettare a quanto ora si è asserito, le variazioni di temperatura subite dalla nostra terra dimostrate da alcuni fatti geologici, come il passaggio dalle epoche carbonifere alle glaciali, si potrebbe sostenere con fondamento di causa che esse sono piuttosto da attribuirsi a cambiamenti nella terra stessa o nella sua orbita che a variazioni del calore emesso dal sole.

Ora se la emissione del calor solare non ha subíto alcuna variazione sensibile dall'epoca storica in poi non può supporsi menomamente che il sole sia un corpo stato provvisto soltanto alla sua origione di una certa quantità di calore, poichè se ciò fosse realmente (qualora anche le materie che lo compongono avessero il massimo calore specifico, quello dell'acqua), il calcolo dimostra che la sua massa si sarebbe raffreddata di circa 3400 gradi in 2000 anni. Bisogna adunque assolutamente che le perdite del calor solare vengano continuatamente compensate da altrettanta energia. Si potrebbe supporre che le materie componenti la massa solare entrando di continuo, per l'elevata temperatura, in reazioni chimiche fra loro dessero luogo allo sviluppo della quantità di calore necessaria alla compensazione, ma osserviamo in primo luogo che tali reazioni non potrebbero durare così a lungo, in secondo luogo che l'analisi spettroscopica ha dimostrato contenere il sole i medesimi princípi costituenti della terra; ora l'esperienza dimostra che le reazioni fra questi princípi, per quanto energiche, non sono tali da poter sviluppare (attesa anche la massa solare) quella quantità così enorme di energia la quale va continuamente dissipandosi dal sole; che anzi, ammesso anche il sole fosse un globo di carbone e trovasse continuamente l'ossigeno necessario alla sua combustione, verrebbe consumato interamente in 5000 anni, anni che sono un infinitesimo di tempo per l'esistenza dell'Universo. Dunque la *teoria chimica della conservazione del calor solare* non può ammet-

tersi (almeno da sola) nemmeno come un dato di probabilità.

Si potrebbe allora supporre che il sole nel suo movimento continuo di rotazione intorno al proprio asse trovi una materia resistente che lo circonda e per effetto dell'attrito con essa produca calore; ma innanzi tutto non sappiamo come avvalorare l'ipotesi della esistenza di questa materia che dovrebbe fare l'ufficio di un freno contro la superficie solare, in secondo luogo qualora anche ammettessimo l'esistenza di tal freno il calcolo dimostra che il calore prodotto in conseguenza della forza di rotazione e d'attrito del sole sarebbe sufficiente a compensare le sue perdite soltanto per poco più di un secolo.

78. Una teoria invece molto attendibile relativa alla conservazione del calor solare è quella secondo la quale l'energia solare verrebbe continuamente compensata dalla trasformazione in energia termica della forza viva perduta da una miriade di asteroidi nell'atto in cui essi urtano contro la superficie del sole, asteroidi che apparterrebbero a quella immensa sferoide lenticolare detta *luce zodiacale.* Si dimostra col calcolo che una massa uguale ad un millesimo circa della massa terrestre, cadendo annualmente sopra la superficie solare, manterrebbe indefinitamente la sua radiazione; per cui *la teoria meteorica della conservazione del calor solare* deve ritenersi come molto probabile, e se anche non vogliamo credere (per fondate ragioni astronomiche) ad una pioggia tanto copiosa di asteroidi sulla superficie del sole che sia da sè sola capace di com-

pensare continuamente le sue perdite, possiamo però ritenere che una frazione considerevole dell'energia solare dipenda dalla causa ora accennata.

79. Infine per trovare una ragione della principal fonte della conservazione di questa energia si potrebbe supporre una lenta contrazione nel diametro del sole per graduale condensazione delle materie che lo compongono; tale teoria sarebbe anche in completo accordo colla ipotesi cosmogonica di Laplace e potrebbe da sè sola spiegare il fatto della conservazione del calore solare, poichè si può dimostrare che la diminuzione nel diametro del sole equivalente ad $\frac{1}{2000}$ della sua attuale lunghezza svilupperebbe una quantità di calore sufficiente a sopperire alle sue perdite per 2000 anni, o più precisamente una contrazione nel diametro del sole di circa settantacinque metri darebbe ragione della completa sua emissione annua di calore. È evidente che tale contrazione risulterebbe impercettibile affatto alla osservazione; d'altra parte se, come abbiamo detto, anche la pioggia meteorica influisce sulla conservazione del calor solare possiamo ritenere che la diminuzione nel volume del sole per continuata condensazione sia in parte compensata dall'accrescimento che tende a produrvi la detta pioggia.

Concludendo possiamo ritenere che alla conservazione dell'energia solare contribuiscano insieme la condensazione continuata della massa stessa del sole e la caduta intermittente di aste-

roidi sulla sua superficie, la prima essendo causa molto più efficace della seconda e certamente più probabile. Inoltre possiamo ritenere che le reazioni chimiche le quali tratto tratto si effettueranno energicamente nella massa solare contribuiscano (sebbene in piccolissime proporzioni) all'azione conservatrice operata dalle due cause sopra accennate.

80. Ora se da una parte il calor solare fu primitivamente originato dalla attrazione non soddisfatta che regnava fra le varie parti costituenti la nebulosa di Laplace, se d'altra parte questo calore si conserva per effetto della continua trasformazione dell'energia potenziale di gravitazione in energia termica (poichè il fenomeno della condensazione della massa del sole e della caduta degli asteroidi sulla sua superficie trova la sua causa in quello più generale della gravitazione universale) dobbiamo concludere in modo assoluto che l'energia termica solare è una trasformazione diretta della energia potenziale di gravitazione; e siccome poi per mezzo di quel fenomeno di moto detto radiazione, l'energia del sole si trasmette ai corpi dell'universo ed ivi è fonte unica di ogni altra energia, così potremo anche concludere che *il primo vero, la causa unica e prima di ogni energia dell'Universo è l'Energia potenziale di gravitazione.* Essendo questa energia (come si dimostra in meccanica) indipendente dalla natura chimica delle masse che si attraggono ed avendo ora dimostrato essere il calore una sua trasformazione particolare resta per tal modo avvalorato l'asserto già di-

mostrato, per altra via, al Capitolo V, Seconda Parte, cioè che il calore è una energia d'indole così generale che è indipendente dalla natura specifica dei corpi e solo ha relazione colle masse e colle velocità molecolari; inoltre essendo i fenomeni, dipendenti dalla gravitazione universale retti dalle tre leggi razionali della Dinamica (come pure si dimostra in meccanica) ne risulta che anche i fenomeni termici saranno ad esse condizionati ed eccoci quindi pervenuti a quella conclusione intorno alla quale richiamammo l'attenzione del lettore in sul finire della Introduzione al presente Manuale.

Chi volesse spingersi colla mente a ricercare *altri veri* uscirebbe dal campo rigoroso della scienza; e noi che vogliamo fondare le nostre speculazioni filosofiche solamente sopra l'osservazione dei fatti, l'esperienza ed il calcolo, ci soffermiamo quindi a questo punto, e senza preoccuparci di scrutare in un passato molto remoto e di indagare invano l'origine dell'universo riteniamo per fermo, quale approdo sicuro delle verità scientifiche, che l'Energia non sarà certo stata creata dal nulla nè si potrà distruggere, e che quindi *è costante la somma di tutte le energie potenziali e cinetiche dell'Universo*. Concludiamo colle parole di Tyndall che: « questa legge ora espressa è la generalizzazione inattesa dell'aforismo di Salomone: *nihil sub sole novi*, in questo senso ch'esso ci conduce a ritrovare dappertutto la medesima potenza primitiva nell'infinita varietà delle sue manifestazioni. L'energia della natura è una quantità costante, e tutto ciò che

l'uomo può fare nella ricerca della verità fisica o nelle esplicazioni delle scienze fisiche è di mutare di posto le parti costituenti di un tutto che non varia giammai, di sacrificare l'una di esse per produrne un'altra. La legge della conservazione esclude rigorosamente e la creazione e l'annichilazione. La grandezza può essere sostituita al numero e il numero alla grandezza, gli asteroidi possono agglomerarsi in soli, i soli possono risolversi in faune ed in flore, le flore e le faune possono dissiparsi in gas,... ma la potenza in circolazione è eternamente la stessa, tutte le energie della terra, tutte le manifestazioni della vita non sono che modulazioni o variazioni di una medesima melodia celeste ».

81. Abbiamo detto, ed a ragione, che ci preoccuperemmo invano del *passato* dell'Universo; ma dovremo noi asserire lo stesso per riguardo all'*avvenire*? No, se la scienza è muta pel passato dell'Universo, essa ci parla rigorosamente del suo avvenire e ce lo addita...

Infatti è bensì vero che la somma dell'energia cinetica e potenziale dell'universo è costante, ma non è tale il loro rapporto. Il principio di Carnot ci ha mostrato che il calore si trasforma in lavoro meccanico sol quando passa da un corpo più caldo ad uno più freddo ed anzi non si trasforma nemmeno tutto, per il che se una parte solamente del calor proprio del corpo si trasforma in lavoro e l'altra passa su un altro corpo meno caldo ne consegue che gradatamente andranno diminuendo le differenze di temperatura dei vari corpi; ma allora quanto più decrescerà

la somma delle differenze di temperatura fra le diverse parti dell'universo tanto più andrà decrescendo la quantità d'energia termica che può essere trasformata in meccanica. Inoltre l'energia meccanica si trasforma in termica, o per attrito o per altre cause, senza che simultaneamente del calore passi da un corpo freddo ad un corpo caldo senza cioè che venga aumentata la quantità d'energia termica che può essere trasformata in meccanica. Infine osserviamo che anche il reciproco raggiamento fra i corpi dell'universo tende a stabilire in essi l'equilibrio di temperatura. Dobbiamo allora concludere che per tutte queste cause l'energia meccanica dell'universo tende costantemente a trasformarsi in energia termica ossia che: « l'universo si avvia verso uno stato nel quale esso non conterrà più energia sensibile, cioè verso uno stato di riposo assoluto, nel quale la temperatura delle sue diverse parti si troverà in equilibrio definitivo »; od anche (chiamando con Clausius *entropia* la quantità di energia interna di un sistema, la quale non può essere trasformata in energia meccanica) « *l'entropia dell'universo tende verso un massimo* ».

Ecco l'avvenire che indiscutibilmente gli ha predetto la scienza; l'ordine presente di cose sussisterà nell'universo sino a che durerà il disquilibrio di energia fra le diverse parti che lo compongono ed allorchè questa si sarà in tutte livellata subentrerà una quiete eterna;... la *vita* consiste quindi nel *disquilibrio*, la *quiete* nell'*equilibrio* delle forze della natura.

FINE.